

# Zur dissipativen Dynamik von Ein- und Zwei-Teilchensystemen in molekularen Komplexen

## D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium  
(dr. rer. nat.)  
im Fach Physik

eingereicht an der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I  
Humboldt-Universität zu Berlin

von  
Herr Dipl.-Phys. Hans Paul Olav Linden  
geboren am 14.10.1969 in Remscheid

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin:  
Prof. Dr. J. Mlynek

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I:  
Prof. Dr. B. Ronacher

Gutachter:

1. PD Dr. V. May
2. PD Dr. O. Kühn
3. Prof. Dr. M. Schreiber

eingereicht am: 30. November 2001  
Tag der mündlichen Prüfung: 8. März 2002



# Inhaltsverzeichnis

<b>I</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>II</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>11</b>
<b>1</b>	<b>Teilchentransfer-Reaktionen in offenen Molekularsystemen</b>	<b>13</b>
1.1	Beschreibung offener Molekularsysteme . . . . .	13
1.2	Hamiltonian für dissipative Molekularsysteme . . . . .	15
<b>2</b>	<b>Grundlagen der dissipativen Quantendynamik</b>	<b>21</b>
2.1	Der reduzierte statistische Operator . . . . .	21
2.2	Nakajima-Zwanzig-Gleichung . . . . .	24
2.3	Standardform der Quanten-Master-Gleichung . . . . .	27
<b>III</b>	<b>Ein-Teilchen-Transfer</b>	<b>33</b>
<b>3</b>	<b>Nichtlineare Quanten-Master-Gleichung</b>	<b>35</b>
3.1	Zeitabhängige Projektionsoperator-Technik . . . . .	35
3.1.1	Näherungen . . . . .	38
3.1.2	Übergang ins Schrödinger-Bild . . . . .	39
3.2	Die Nichtlineare Quanten-Master-Gleichung . . . . .	40
3.2.1	Der <i>Self-Consistent-Field</i> -Anteil . . . . .	42
3.2.2	Beiträge von Fluktuationen . . . . .	43
3.2.3	Die vollständige Nichtlineare Quanten-Master-Gleichung . . . . .	44
3.3	Nichtlineare Dichtematrix-Gleichungen . . . . .	45
<b>4</b>	<b>Lindblad-Typ der Dissipation</b>	<b>47</b>
4.1	Die Monte-Carlo-Wellenfunktions-Methode . . . . .	50
4.2	Relation zur Quanten-Master-Gleichung . . . . .	53
4.3	Energie-Darstellung . . . . .	56
4.4	Beiträge zum reinen Dephasing . . . . .	56
4.5	Lindblad-Form der Dissipation . . . . .	57
4.5.1	Die Monte-Carlo-Wellenfunktions-Methode in der Zustandsdarstellung	58
4.5.2	Die Monte-Carlo-Wellenfunktions-Methode in der Koordinatendarstellung	59
4.6	Anwendungen . . . . .	61

4.6.1	Ultraschnelle Elektrontransfer-Reaktionen . . . . .	61
4.6.2	Lineare optische Absorption . . . . .	64
<b>IV</b>	<b>Zwei-Teilchen-Transfer</b>	<b>69</b>
<b>5</b>	<b>Grundlagen der Zwei-Teilchen-Dynamik</b>	<b>71</b>
5.1	Einführender Abschnitt . . . . .	71
5.2	Modellbildung . . . . .	76
5.3	Energieeigenzustände des Zwei-Teilchen-Hamiltonians . . . . .	84
5.4	Zeitliche dissipationsfreie Propagation von Zwei-Teilchen-Zuständen . . . . .	93
<b>6</b>	<b>Neutronenstreuung an Übergangsmetall-Hydrid-Komplexen</b>	<b>101</b>
6.1	Hamiltonian für inelastische Neutronenstreuung . . . . .	102
6.2	Herleitung der Neutronenstreurate . . . . .	105
6.3	INS-Spektren des $[cp(PPh_3)IrH_3]^+$ -Komplexes . . . . .	112
<b>V</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>115</b>
<b>VI</b>	<b>Anhang und Literaturverzeichnis</b>	<b>119</b>
<b>A</b>	<b>Bestimmung des <math>S</math>-Operators</b>	<b>121</b>
<b>B</b>	<b>Konvolutionsfreie Bewegungsgleichung</b>	<b>123</b>
<b>C</b>	<b>Nichtlineare System-Reservoir-Kopplung</b>	<b>127</b>

# Teil I

## Einleitung



Die theoretische Beschreibung von zeitabhängigen Phänomenen in molekularen Systemen hat eine lange Tradition. So interessiert man sich schon seit Jahrzehnten für Details der Ladungsumverteilung in einzelnen Molekülen, in Aggregaten aus Atomen oder Molekülen, in supramolekularen Komplexen und auch in Biomolekülen. Es sei in diesem Zusammenhang nur an die klassische, bereits in den fünfziger Jahren entwickelte und mit dem Namen von Marcus verbundene Theorie des Elektronentransfers erinnert. Auch wegen seiner fundamentalen Bedeutung für biologische Systeme fand der Transfer von Protonen bzw. Wasserstoff-Atomen über intramolekulare oder intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen eine ebenso intensive Aufmerksamkeit. Aber auch die Spindynamik von Elektronen bzw. Kernen nachzuweisen, ist von außerordentlicher Bedeutung für die gesamte chemische und biochemische Forschung.

Bei genauerer Betrachtung wird deutlich, daß die genannten traditionellen Untersuchungen zum Transfer von Elektronen oder Protonen in molekularen Systemen dadurch charakterisiert sind, daß die detektierte Bewegung der Teilchen in einem Zeitbereich abläuft, der groß im Vergleich zu charakteristischen Zeiten der Schwingungsbewegungen der Atome im Molekül ist. Dieser Umstand hängt wesentlich damit zusammen, daß bis zur Mitte der achtziger Jahre die Zeitauflösungen sich nur bis hinunter in den Pikosekunden-Bereich erstrecken konnten. So wurde noch 1967 der Chemie-Nobelpreis an *Eigen*, *Norrish* und *Porter* für die Aufklärung von physikalisch-chemischen Elementarprozessen im Mikrosekunden-Bereich vergeben. Da etwa die Schwingungsperiode von zwei Atomen, die über eine kovalente Bindung zusammengehalten werden, im Bereich von unter 0.1 Pikosekunde (100 Femtosekunden) liegen kann, waren aber solche ultraschnellen Prozesse im Experiment bis etwa 1985 nicht direkt charakterisierbar.

Der genannte Umstand hatte zur Folge, daß im Bereich der Theoretischen Physik, der Theoretischen Molekülphysik und der Theoretischen Chemie die Entwicklung von Methoden, die eine Beschreibung der Atombewegung (Kernbewegung) im Molekül ermöglichen, nicht die dominante Rolle gespielt haben. Zwar findet die chemische Reaktionskinetik schon seit vielen Jahren eine intensive Bearbeitung — im wesentlichen basierend auf der quantenmechanischen Streutheorie. Aber letztlich ist man nur an der Erfassung der Asymptotik des Reaktionsprozesses interessiert und studiert nicht den zeitlichen Ablauf der Reaktion.

Jedoch zwanzig Jahre nach der Nobelpreisverleihung an *Eigen*, *Norrish* und *Porter* gelang es *Zewail*, in einem optischen Pump-Probe-Experiment direkt zeitaufgelöst die Aufbrechung einer chemischen Bindung zu verfolgen.<sup>1</sup> Mit dieser Möglichkeit, über die Femtosekunden-Spektroskopie die Kernbewegung in Molekülen in ihrem direkten Zeitablauf zu verfolgen, änderten sich die Anforderungen an die theoretische Beschreibung deutlich. Nunmehr kam es darauf an, die Kerndynamik auf einer Sub-Pikosekunden-Zeitskala als Bewegung zu beschreiben, die eine deutliche Abweichung von Gleichgewichtsfluktuationen beinhaltet. Zunächst fand diese ultraschnelle Spektroskopie eine Anwendung auf einfache zwei- oder dreiatomige

---

<sup>1</sup>Er erhielt dafür bekanntlich den Chemie-Nobelpreis 1999.

Moleküle in der Gasphase. Hier gelang es, durch die optische Anregung der Moleküle auf einer Zeitskala kleiner als die Schwingungsperiode der Kernschwingung diese in einen angeregten elektronischen Zustand zu überführen und so eine einheitliche Schwingungsbewegung aller Moleküle in dem Probenvolumen zu induzieren. Mit einem ebenfalls genügend kurzen optischen Abtasten dieses angeregten Zustandes war es dann möglich, direkt die Schwingungsbewegung im Experiment nachzuweisen. In der Gasphase erfolgt die Schwingungsbewegung über einen größeren Zeitraum nahezu ungestört (mehrere Pikosekunden). Erst Stöße mit anderen Molekülen bringen die Schwingungsbewegung des einzelnen Moleküls „aus dem Takt“. Die Schwingung wird gedämpft und das makroskopische Meßsignal erfährt eine Dephasierung. Wird dagegen das kurz charakterisierte Experiment in der kondensierten Phase, z. B. in einem Lösungsmittel durchgeführt, so dominieren Dämpfung und Dephasierung das Signal.

An diesem einfachen Beispiel wird deutlich, welcherart die Anforderungen sind, die die Femtosekunden-Spektroskopie an eine adäquate theoretische Erfassung und numerische Simulation der von ihr untersuchten Prozesse stellt. Theoretische Molekülphysik, Theoretische Chemische Physik und Theoretische Chemie nehmen sich seit ca. 1990 dieser Fragestellung intensiv an. Dabei stand im Zentrum, den im Experiment ausgelösten und detektierten Prozeß im Molekül in seiner vollen Zeitabhängigkeit direkt zu beschreiben. Zum einen ist damit erforderlich, den Ablauf eines nichtstationären Prozesses in einem *Quantensystem* zu erfassen. Wie das prinzipiell geleistet werden kann, war natürlich zum Zeitpunkt eines breiteren Einsatzes ultrakurzzeitspektroskopischer Methoden bekannt. Aber es galt die Spezifika molekularer Systeme ausdrücklich zu berücksichtigen. Diese bestehen darin, daß die Zahl der beteiligten Schwingungsfreiheitsgrade sehr groß werden kann bzw. eine Ankopplung an ein makroskopisches System von Schwingungsfreiheitsgraden vorliegt.

Grundsätzlich ist zur Beschreibung von zeitabhängigen Prozessen in Quantensystemen die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung zu lösen. Damit verfügt man über die Information, wie sich das System aus einem Anfangszustand (Anfangswellenfunktion)  $\Psi(t = 0)$  in den zum Zeitpunkt  $t$  vorliegenden aktuellen Zustand  $\Psi(t)$  entwickelt. Bis auf wenige Spezialfälle ist dazu eine numerische Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung erforderlich. Steigt die Zahl der berücksichtigten Schwingungsfreiheitsgrade an, so ist selbst das nicht mehr möglich. Vor der Ausführung von Simulationsrechnungen müssen nun Näherungsmethoden zum Einsatz gelangen.

Sind makroskopisch viele Schwingungsfreiheitsgrade zu berücksichtigen, so kann alternativ auch auf Konzepte der Dynamik *offener Quantensysteme* zurückgegriffen werden. Wie gut bekannt ist, besteht die Grundidee darin, das gesamte System in ein kleines *relevantes System* und eine thermische Umgebung — das *Reservoir* — zu zerlegen. Wenn das untersuchte System und der jeweilige Typ des Experimentes es zulassen, kann die Beschreibung auf das kleine Quantensystem reduziert werden. Das Reservoir wirkt nur indirekt. Da eine solche reduzierte Beschreibung nicht anhand der Wellenfunktion möglich ist, sondern die Einführung des *reduzierten statistischen Operators* erfordert, kann auch nicht die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung zur



Erfassung der Zeitabhängigkeit herangezogen werden. Die einzuschlagende Verfahrensweise ist aus der Theorie der Nichtgleichgewichts–Quantenstatistik gut bekannt und führt auf die Ableitung einer Bewegungsgleichung für den reduzierten statistischen Operator, die nur mittelbar über entsprechende Korrelationsfunktionen von der Ankopplung an das Reservoir Kenntnis nimmt.

Obleich Grundkonzepte der Dynamik offener Quantensystem zu Beginn der neunziger Jahre ein etabliertes Werkzeug der Theoretischen Physik darstellten, lagen sehr wenig Erfahrungen bei der Anwendung auf molekulare Elektron–Schwingungssysteme und einen Sub–Pikosekunden–Zeitbereich vor. Die letzte Dekade des vergangenen Jahrhunderts hat dieses Defizit in hohem Umfang behoben.<sup>2</sup>

Die vorliegende Arbeit ordnet sich mit den in ihr dargestellten Untersuchungen genau in diesen Trend ein, Methoden zur Beschreibung der Dynamik offener Quantensysteme weiterzuentwickeln und auf molekulare Systeme anzuwenden. Da das Spektrum der diesbezüglichen Fragen sehr breit ist, soll in der Arbeit auch nicht einer einzelnen Problemstellung nachgegangen werden. Vielmehr wird auf *drei* unterschiedliche Aspekte der Dynamik offener Quantensystem eingegangen.

Ein erster Aspekt betrifft die Verallgemeinerung einer vielfältig benutzten Gleichung für den reduzierten statistischen Operator eines offenen Quantensystems — der *Quanten–Master–Gleichung*. Diese Standardform beinhaltet eine störungstheoretische Näherung der Ankopplung des relevanten Systems an das Reservoir. Eine solche näherungsweise Beschreibung ist erforderlich, da bis auf ganz vereinfachte Modellsysteme eine exakte Erfassung der Kopplung nicht möglich ist.<sup>3</sup> Über eine geeignet formulierte Beschreibung von Nichtgleichgewichtszuständen des Reservoirs kann diese Standardnäherung verbessert werden. Grundidee ist dabei, den Nichtgleichgewichtszustand des Reservoirs als Ergebnis der starken Kopplung zwischen relevantem System und Reservoir nicht direkt zu erfassen, sondern über seine Rückwirkung auf das relevante System. Eine solche Verfahrensweise ist im Rahmen der *Methode des zeitabhängigen Projektionsoperators* möglich. Vorgestellt wird die Ableitung einer *Nichtlinearen Quanten–Master–Gleichung*. Ihre Relevanz auch über numerische Rechnungen zu verifizieren, ist allerdings nicht Ziel der vorliegenden Untersuchungen.

Als zweiter Beitrag zur Dynamik offener Quantensystem wird eine Technik verallgemeinert, die in der Literatur unter dem Namen *Monte–Carlo–Wellenfunktions–Methode* bekannt ist. Ihre physikalische Interpretation ist vielfältig. Wir wollen die genannte Methode an dieser Stelle nur als Verfahren benennen, die Gleichung für den reduzierten statistischen Operator effizient zu lösen. Gegenstand der Untersuchungen wird sein, die Monte–Carlo–Wellenfunktions–Methode ausgehend von der Standardform der Quanten–Master–Gleichung und damit auf einem mikroskopischen Modell der Wechselwirkung zwischen relevantem System und Reservoir zu be-

---

<sup>2</sup> So sei hier nur darin erinnert, daß die DFG von 1995 bis 2000 ein Schwerpunktprogramm mit dem Titel *Zeitabhängige Phänomene in Quantensystemen der Physik und Chemie* förderte.

<sup>3</sup> Der Vollständigkeit halber sei hier aber daran erinnert, daß Methoden auf der Grundlage der Wegintegraldarstellung des statistischen Operators die Ausführung dieser Näherung zwar nicht erfordern aber diverse andere Schwierigkeiten bedingen.

gründen. In der Literatur erfolgte die Entwicklung der Monte-Carlo-Wellenfunktions-Methode auf der Basis der sogenannten Lindblad-Form der Dissipation. Letztere hat ihren Ausgangspunkt gerade *nicht* in einem mikroskopischen Modell für die System-Reservoir-Kopplung, sondern basiert auf allgemeinen Struktureigenschaften des reduzierten statistischen Operators. Insbesondere wird in diesem Teil der Arbeit demonstriert, wie die Monte-Carlo-Wellenfunktions-Methode konsistent für endliche Temperaturen des Reservoirs formuliert werden kann.

In einem dritten Teil wird dann einem etwas anders gelagerten Aspekt der Dynamik offener Quantensysteme Rechnung getragen. Dieser besteht darin, nicht bei der Bewegung eines einzelnen Elektrons oder Protons zu verbleiben, sondern sich für die korrelierte Bewegung von zwei Quantenteilchen in einer dissipativen Umgebung zu interessieren. Die Beispiele für die Untersuchung solcher Zwei-Teilchen-Quantendynamik haben in den letzten Jahren zugenommen. Neben dem in dieser Arbeit beschriebenen Zwei-Teilchen-Austauschreaktionen des Hybrid-Anteils von Übergangsmetall-Hybrid-Komplexen, bei dem der Aspekt ultraschneller Dynamik nicht so sehr im Vordergrund steht, haben auch andere Systeme, die die Aspekte des Zwei-Teilchen-Transfers und der Femtosekunden-Dynamik vereinen, ein Interesse gefunden. Es sei hier nur an die Bedeutung von Zwei-Exzitonen-Zuständen im Rahmen der ultraschnellen Spektroskopie von biologischen und nichtbiologischen Chromophor-Komplexen und den Doppel-Protonentransfer im angeregten elektronischen Zustand erinnert. Zwei-Elektronen-Transfer wird zunehmend auch im Zusammenhang mit der Untersuchung zur Leitfähigkeit von molekularen Drähten (*molecular wires*) betrachtet. In diesem Teil der Arbeit wird zudem im Zusammenhang mit der Beschreibung der Dynamik des Zwei-Wasserstoff-Systems eine neuartige Formel abgeleitet, die es — basierend auf der dissipativen Dynamik des Zwei-Wasserstoff-Systems — gestattet, die Neutronenstreurrate zu berechnen. Mit diesen Untersuchungen gelingt es in der Arbeit auch, ausgehend von sehr allgemeinen Betrachtungen, bis zu einem Vergleich mit dem Experiment zu gelangen.

Die Arbeit baut sich wie folgt auf: In Kapitel 1 wird das Konzept offener Molekularsysteme allgemein eingeführt, und grundsätzliche Eigenschaften des Hamiltonians dissipativer Molekularsysteme werden vorgestellt. In Kapitel 2 beschreiben wir kurz die allgemein bekannte Herleitung der bereits erwähnten Standardform der Quanten-Master-Gleichung. Die Erweiterung der Standardform der Quanten-Master-Gleichung zur Nichtlinearen Quanten-Master-Gleichung wird in Kapitel 3 mit Hilfe des zeitabhängigen Projektionsoperator-Formalismus dargestellt. In Kapitel 4 betrachten wir den Lindblad-Typ der Dissipation auf der Grundlage eines mikroskopischen Modells für die System-Reservoir-Kopplung und erhalten sogenannte Lindblad-Operatoren, die die Temperaturabhängigkeit des dissipativen Systems berücksichtigen. Den Zwei-Teilchen-Austauschreaktionen, die im Hybrid-Anteil von Übergangsmetall-Hybrid-Komplexen ablaufen, wenden wir uns in Kapitel 5 zu. Die Berechnung der Neutronenstreurrate an einem Zwei-Teilchen-Modell des Wasserstoffaustausches in einem Übergangsmetall-Trihydrid-Komplex wird in Kapitel 6 durchgeführt. Schließlich fassen wir die Ergebnisse in Teil V dieser Arbeit zusammen und geben einen Ausblick auf weitere untersuchungswürdige Aspekte.

# Teil II

## Grundlagen



# Kapitel 1

## Teilchentransfer–Reaktionen in offenen Molekularsystemen

In diesem Kapitel werden wir die zu untersuchenden molekularen Systeme einführen und die damit zusammenhängenden Modellbildungen vorstellen. Diese Modelle sind in der Literatur gut bekannt, doch werden sie hier im Rahmen einer Übersicht und der Festlegung einer einheitlichen Notation beschrieben.

### 1.1 Beschreibung offener Molekularsysteme

Allen physikalischen Systemen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit betrachtet werden, ist gemein, daß sie sich in verschiedene Teilsysteme zerlegen lassen. Typischerweise gilt für experimentelle Untersuchungen, die an molekularen Systemen vorgenommen werden, daß die Meßergebnisse nur von einer relativ geringen Anzahl molekularer Freiheitsgrade bestimmt werden. Ein Beispiel dafür sind optische Messungen, bei denen durch die Wahl der Wellenlänge des Lasers bestimmte elektronische Übergänge oder Schwingungsmoden angeregt werden [1, 2, 3]. Es liegt dabei immer ein — in Relation zu demjenigen Teilsystem, das dieses umgibt, — kleines Quantensystem vor, das an seine *Umgebung* gekoppelt ist. Dieses kleine Quantensystem ist derjenige Anteil des Gesamtsystems, an dessen Dynamik der Beobachter eigentlich interessiert ist. Daher wird das kleine Quantensystem auch üblicherweise als *relevantes System* bezeichnet. Das relevante System muß aber nicht ein räumlich oder stofflich von seiner Umgebung getrenntes Teilsystem sein, sondern es kann sich dabei auch nur um einzelne bestimmte Freiheitsgrade eines komplexeren Moleküls handeln, das z. B. in einer Flüssigkeit gelöst ist. Zur Umgebung gehören dann also neben dem Lösungsmittel auch die übrigen, nicht zum relevanten System gehörenden Freiheitsgrade des gelösten Moleküls.

Um auf die Dynamik des relevanten Systems zurückschließen zu können, ist es in der Regel notwendig, äußere Felder auf das relevante System einwirken zu lassen bzw. Streuexperimente an ihm vorzunehmen. In diesem Kapitel werden beide Fälle unter dem Begriff *Felder* zusammengefaßt. Dies kann z. B. ein anliegendes elektrisches Feld oder — wie im Kapitel 6 zu untersuchenden Modellsystem — ein

Neutronenstrahl sein. Im Prinzip ist es natürlich denkbar, daß das vorhandene Feld auch mit der Umgebung wechselwirkt, doch wollen wir davon ausgehen, daß die Kopplung zwischen Feld und Umgebung vernachlässigbar sei. Existiert ein Feld, das mit dem zu untersuchenden System wechselwirkt, so ist es notwendig,

- im Falle eines Feldes, das als klassische Größe behandelt werden soll, den Hamiltonian des relevanten Systems um den explizit zeitabhängigen Term der Wechselwirkung mit dem Feld zu ergänzen (halbklassischer Ansatz), oder
- im Falle, daß auch das Feld quantenmechanisch beschrieben werden soll, als relevantes System das zu beobachtende Teilsystem plus Feld zu behandeln.

Für den Hamiltonian  $H$  bedeutet diese Aufspaltung des Gesamtsystems in einzelne Teilsysteme, daß er sich aus folgenden Termen zusammensetzt

$$H = H_S + H_{S-R} + H_R . \quad (1.1)$$

Dabei bezeichnen  $H_S$  den Hamiltonian des relevanten Systems  $S$ ,  $H_R$  den Hamiltonian der Umgebung bzw. des Reservoirs  $R$  und  $H_{S-R}$  den Hamiltonian der Kopplung zwischen relevantem System und Umgebung. Entsprechend der oben geschilderten unterschiedlichen Behandlung vorhandener äußerer Felder bzw. Teilchenströme gilt für  $H_S$ ,

- daß es bei halbklassischer Behandlung explizit zeitabhängig ist,
- oder, daß er wiederum aus mehreren Anteilen besteht und zwar aus dem Hamiltonian des betrachteten aktiven molekularen Systems — genannt  $H_{mol}$  —, dem Hamiltonian  $H_F$  des Feldes und dem Hamiltonian  $H_{mol-F}$ , der die Wechselwirkung zwischen dem aktiven System und dem Feld beschreibt

$$H_S = H_{mol} + H_{mol-F} + H_F . \quad (1.2)$$

An dieser Stelle sei auch der sogenannte *Liouville-Superoperator* eingeführt, der auf einen beliebigen anderen Operator in folgender Weise wirkt

$$\mathcal{L}\bullet = \frac{1}{\hbar}(H, \bullet)_- . \quad (1.3)$$

Im folgenden Kapitel wird sich zeigen, wie mit Hilfe von Superoperatoren, und insbesondere des Liouville-Superoperators, eine verkürzte Schreibweise ermöglicht wird. Der Gesamt-Liouville-Superoperator  $\mathcal{L}(t)$  wird in derselben Art und Weise wie der Hamiltonian des Gesamtsystems aufgeteilt, d. h. wir schreiben

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_S + \mathcal{L}_R + \mathcal{L}_{S-R} , \quad (1.4)$$

wobei jeder einzelne Anteil, sich folgendermaßen schreibt  $\mathcal{L}_A\bullet = \frac{1}{\hbar}(H_A, \bullet)_-$  ( $A = S, R, S - R$ ).

Für viele Anwendungen ist es außerdem angebracht, die Eigenschaften der Kopplung  $H_{S-R}$  zwischen relevantem System und der Umgebung in einer so gearteten Form zu beschreiben, daß diese Kopplung in einen ersten Anteil  $K_u$ , der ausschließlich im Zustands-Raum des relevanten Systems wirkt, und einen zweiten Anteil  $\Phi_u$ , der sich auf den Zustands-Raum der Umgebung bezieht, faktorisiert

$$H_{S-R} = \sum_u K_u \Phi_u . \quad (1.5)$$

Der Index  $u$  zählt dabei die unterschiedlichen faktorisierten Beiträge ab. Es ist dabei nicht erforderlich, daß jeder einzelne Beitrag  $K_u \Phi_u$  hermitesch ist; aber in jedem Fall ist der vollständige Hamiltonian  $H_{S-R}$  hermitesch.

In den meisten Fällen wird eine Normalmodenanalyse durchgeführt, wodurch es möglich ist, das Reservoir als eine große Menge harmonischer Oszillatoren zu beschreiben, wobei zwischen den einzelnen Oszillatoren untereinander keine Kopplung vorliege [4, 5]. Für den Reservoir-Hamiltonian gelte also

$$H_R = \sum_{\xi} \hbar \omega_{\xi} c_{\xi}^{\dagger} c_{\xi} . \quad (1.6)$$

In Gl. (1.6) steht  $\xi$  für den Index der Oszillator-Mode, und  $c_{\xi}^{\dagger}$  und  $c_{\xi}$  bezeichnen den Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperator des zugehörigen Oszillators. Darüberhinaus nehmen wir die System-Reservoir-Kopplung (siehe Gl. (1.5)) als linear in den Reservoir-Oszillatorkoordinaten an, d. h. wir schreiben für den Reservoir-Anteil

$$\Phi_u = \sum_{\xi} \hbar k_{\xi}(u) Z_{\xi} \quad (1.7)$$

mit dem dimensionslosen Operator  $Z_{\xi} = c_{\xi} + c_{\xi}^{\dagger}$ . Die Kopplungsstärke wird durch die Größe  $k_{\xi}(u)$  angegeben.

## 1.2 Hamiltonian für dissipative Molekularsysteme

Wir werden nun in diesem Abschnitt einige Eigenschaften des Hamiltonians beschreiben, wie sie für alle molekularen Systeme zutreffen, die im Rahmen dieser Arbeit behandelt werden. Wie bereits eingangs dieses Kapitels erwähnt, sind die angestellten Betrachtungen in der Literatur allgemein bekannt [6]. Wir wollen dabei unterschiedliche Teilchentransfer-Reaktionen in molekularen Systemen untersuchen. Das Quanten-Teilchen kann dabei ein Elektron, ein Proton oder eine intramolekulare Anregung (Exziton) sein.<sup>1</sup> Da wir also um eine allgemeine Beschreibung

---

<sup>1</sup> So wird auf Elektronentransfer-Reaktionen in Abschn. 4.6.1 eingegangen. Protonentransfer wird dagegen neben einer kurzen Erwähnung im vorliegenden Abschnitt vor allem in den Kapiteln 5 und 6 behandelt. Exziton-Transfer-Reaktionen wenden wir uns schließlich am Ende dieses Abschnittes zu (siehe Gl. (1.15)).

bemüht sind, werden wir uns nicht auf spezielle molekulare Strukturen konzentrieren. Stattdessen werden wir einen Hamiltonian herleiten, der für alle drei erwähnten Teilchenarten Gültigkeit besitzt. Dabei sind selbstverständlich Beschreibungen im Rahmen verschiedener Darstellungen wie z. B. der Ortsdarstellung oder mit Hilfe der Eigenzustände  $|\alpha\rangle$ , die sich auf das relevante System beziehen, möglich. Neben den betrachteten quantenmechanischen Teilchen werden die nuklearen (vibronischen) Freiheitsgrade der Umgebung berücksichtigt.

Der Hamiltonian muß also Transferreaktionen von Elektronen, Protonen oder Exzitonen beschreiben. Eine solch allgemeine Form des Hamiltonians ist gegeben als

$$H = \sum_{\alpha,\beta} \left( \delta_{\alpha,\beta} \{T + U_\alpha(Q)\} + (1 - \delta_{\alpha,\beta}) V_{\alpha\beta}(Q) \right) |\alpha\rangle \langle \beta|. \quad (1.8)$$

mit den vibronischen Freiheitsgraden  $Q$ , wobei  $Q$  für den Satz der vibronischen Freiheitsgrade  $\{Q_j\}$  steht. Gl. (1.8) beinhaltet eine Entwicklung nach den Zuständen  $|\alpha\rangle$ , die den Diagonaleil mit dem Hamiltonian

$$H_\alpha = T + U_\alpha(Q) \quad (1.9)$$

und der Zustandskopplung  $V_{\alpha\beta}(Q)$  umfaßt.<sup>2</sup>

Grundsätzlich besteht dabei die Möglichkeit, den Hamiltonian im Rahmen einer adiabatischen oder einer diabatischen Darstellung zu formulieren. Eine Beschreibung unter Verwendung diabatischer Zustände ist dabei der geeignetere Weg, falls die Zeitskala für die Transferreaktion wesentlich länger als die Zeitskalen für Relaxationsprozesse in der Umgebung ist. Bei der Betrachtung elektronischer Zustände ist z. B. die wesentliche Eigenschaft einer diabatischen Basis, daß bzgl. der nichtadiabatischen Kopplungsterme keine durch den Impulsoperator der Kernfreiheitsgrade erzeugten Matrixelemente auftreten oder diese gegenüber den übrigen Anteilen der Kopplungsterme vernachlässigt werden können. Weil keine solchen Matrixelemente des Impulsoperators in der nichtadiabatischen Kopplung der Zustände berücksichtigt werden, ist dies die sogenannte statische Kopplung. Liegt dagegen eine starke Kopplung zwischen einzelnen Zuständen vor, ist die Darstellung im Rahmen einer adiabatischen Basis in den meisten Fällen vorzuziehen. Da die Wirkung der Kopplung dort über den Impulsoperator vermittelt wird, spricht man in diesem Fall von dynamischer Kopplung.

Wenn man an elektronischen Anregungen in einem molekularen System interessiert ist (siehe z. B. [7, 8, 9, 10]), würde man die Zustände  $|\alpha\rangle$  in Gl. (1.8), nach denen man entwickelt, als adiabatische elektronische Zustände  $\varphi_\alpha(q_{el}; Q)$  interpretieren. Sie stammen von einem Born–Oppenheimer–Ansatz, bei dem  $q_{el}$  die Gesamtheit aller elektronischen Koordinaten bezeichnet. Der vibronische Hamiltonian  $H_\alpha$  für die elektronischen Zustände  $|\alpha\rangle$  schließt die Potentialfläche  $U_\alpha(Q)$  ein. Nichtadiabatische Korrekturen werden dabei über die Zustandskopplung  $V_{\alpha\beta}$  berücksichtigt. Alternativ dazu können die Zustände  $|\alpha\rangle$  als diabatische elektronische Zustände angesehen

---

<sup>2</sup>  $T$  und  $U_\alpha(Q)$  sind der kinetische und potentielle Teil von  $H_\alpha$ .



werden. In diesem Fall definiert  $U_\alpha$  die diabatische Potentialfläche, und  $V_{\alpha\beta}$  ist die statische Kopplung.

Für die im Rahmen der Born–Oppenheimer–Näherung betrachteten Potentialflächen wird vorausgesetzt, daß sie jeweils globale Minima für  $U_\alpha(Q)$  besitzen. Indem man sich auf kleine Auslenkungen von diesen Minimumsstellen beschränkt, kann in guter Näherung davon ausgegangen werden, daß die Potentialflächen Parabelform besitzen. Außerdem wird von der vereinfachenden Annahme, daß ihre Krümmungen unabhängig von ihrem aktuellen elektronischen Zustand sind, Gebrauch gemacht. Aufgrund einer Normalmodenanalyse werden der kinetische und potentielle Anteil des Hamiltonians Gl. (1.9) diagonalisiert. Dies erlaubt uns, eine Beschreibung der vibronischen Freiheitsgrade als harmonische Oszillatoren vorzunehmen, und wir können daher schreiben (siehe Gl. (1.6))

$$U_\alpha(Q) = U_\alpha^{(0)} + \sum_\xi \frac{\hbar\omega_\xi}{4} \left( c_\xi + c_\xi^\dagger + 2g_\xi(\alpha) \right)^2. \quad (1.10)$$

$g_\xi(\alpha)$  bezeichnet die dimensionslose Verschiebung der Potentialflächen  $U_\alpha$  relativ zum Ursprung der vibronischen Koordinaten.  $\alpha$  separiert für diese Normalmoden–Oszillationen in den Satz  $\{N_j\}$  der Quantenzahlen der harmonischen Normalmoden–Oszillatoren [5].  $E_\alpha = U_\alpha^{(0)} + \sum_\xi \hbar\omega_\xi g_\xi^2(\alpha)$  ist als die elektronische Anregungsenergie aufzufassen. Der vibronische Hamiltonian  $H_{vib}$  ist einfach als der allgemein bekannte Oszillator–Hamiltonian von Gl. (1.6) gegeben. Die Gesamtheit der Normalmoden–Oszillatoren bildet also in diesem beschriebenen Modell das Reservoir. Daher ist der Term proportional zu  $g_\xi(\alpha)$  als Kopplung der elektronischen Zustände an die vibronischen Moden mit der zugehörigen Kopplungskonstante aufzufassen und steht somit für den Anteil der System–Reservoir–Kopplung. Also kann der ursprüngliche Hamiltonian Gl. (1.8) umgeschrieben werden als

$$H = \sum_{\alpha,\beta} H_{\alpha\beta} |\alpha\rangle\langle\beta| + \sum_{\alpha,\xi} \hbar\omega_\xi g_\xi(\alpha) |\alpha\rangle\langle\alpha| \left( c_\xi + c_\xi^\dagger \right) + H_{vib}, \quad (1.11)$$

wodurch die Aufteilung in einen System–Anteil proportional zu  $H_{\alpha\beta} \equiv \delta_{\alpha,\beta} E_\alpha + (1 - \delta_{\alpha,\beta}) V_{\alpha\beta}$ , einen Anteil der System–Reservoir–Kopplung und einen Reservoir–Anteil  $H_R \equiv H_{vib}$  deutlich gemacht wird. Wie wir in den weiteren Kapiteln dieser Arbeit sehen werden, ist es ratsam die zugehörige Spektraldichte zu betrachten. Mit ihrer Hilfe wird das Reservoir und seine Wechselwirkung mit dem relevanten System beschrieben [11]. Für die Spektraldichte gilt in diesem Fall

$$J_{\alpha\beta}(\omega) = \sum_\xi \omega_\xi^2 g_\xi(\alpha) g_\xi(\beta) \delta(\omega - \omega_\xi). \quad (1.12)$$

Als Ergebnis all dieser Manipulationen finden wir den Typ der System–Reservoir–Kopplung aus Gl. (1.5) wieder und können  $k_u$ , das wir in Gl. (1.7) eingeführt haben, mit  $\omega_\xi g_\xi(\alpha)$  und  $K_u$  (siehe Gl. (1.5)) mit  $|\alpha\rangle\langle\alpha|$  identifizieren. Der Index  $u$  muß dabei

mit  $\alpha$  gleichgesetzt werden. Wir können also für die Spektraldichte auch folgende Schreibweise wählen

$$J_{uv}(\omega) = \sum_{\xi} k_{\xi}(u)k_{\xi}(v)\delta(\omega - \omega_{\xi}) . \quad (1.13)$$

Wenn eine eventuelle Abhängigkeit der Kopplungspotential-Zustände  $V_{\alpha\beta}$  von den vibronischen Freiheitsgrade mit einbezogen werden soll, ist es notwendig, die Struktur des grundlegenden Hamiltonians (1.11) zu modifizieren. Legt man eine lineare Entwicklung von  $V_{\alpha\beta}$  um eine irgendwie geartete Gleichgewichtskonfiguration zugrunde, ist die Kopplungskonstante  $g_{\xi}(\alpha)$  durch die Größe  $g_{\xi}(\alpha, \beta)$  zu ergänzen, die auch nichtdiagonale Beiträge in Hinblick auf die Teilchenzustände  $|\alpha\rangle$  besitzt. Hier ist dann also bzgl. Gl. (1.7)  $k_u$  mit  $\omega_{\xi}g_{\xi}(\alpha, \beta)$  und bzgl. Gl. (1.5)  $K_u$  mit  $|\alpha\rangle\langle\beta|$  gleichzusetzen

$$J_{\alpha\beta\gamma\delta}(\omega) = \sum_{\xi} \omega_{\xi}^2 g_{\xi}(\alpha, \beta)g_{\xi}(\gamma, \delta)\delta(\omega - \omega_{\xi}) . \quad (1.14)$$

Ist man dagegen am Protontransfer interessiert, ist von Bedeutung, daß ein großer Unterschied zwischen der Protonenmasse und der Masse der übrigen schwereren Atome im betrachteten molekularen Komplex besteht. Die Dynamik dieser schwereren Atome wird mit Hilfe der sogenannten *heavy atom*-Koordinate  $Q$  beschrieben, während  $q_{pr}$  die Proton-Koordinate ist [12, 13, 14, 15, 16]. Die Potentialfläche  $U(q_{pr}, Q)$  hängt von  $q_{pr}$  und  $Q$  ab. Innerhalb der zweiten Born-Oppenheimer-Näherung ist es möglich, stationäre Zustände  $|\alpha\rangle$  eines Protons einzuführen, die parametrisch von den Koordinaten  $Q$  abhängen. Man würde also wieder bei einem Hamiltonian wie in Gl. (1.8) angelangen.

Im Zusammenhang mit Frenkel-Exzitonen in Farbstoff-Aggregaten oder Chromophor-Komplexen werden molekulare Systeme betrachtet, die aus mehreren Molekülen bestehen. Dabei werden einzelne Moleküle vom Grundzustand  $S_0$  zu höher liegenden Zuständen  $S_1$  oder  $S_n$  angeregt. Um mit dem Hamiltonian Gl. (1.8) auch Exzitontransfer beschreiben zu können, müßte man unter  $|\alpha\rangle$  denjenigen Zustand verstehen, in dem ein einzelnes Exziton in einem molekularen System vorhanden wäre.<sup>3</sup> Für den Fall intramolekularen Anregungsenergie-(Frenkel-Exziton)-Transfers entspricht dies dem Fall, daß nur eine einzige Anregung im Aggregat vorliege [22]. Falls das Exziton also auf einem einzelnen Chromophor lokalisiert ist, ist  $|\alpha\rangle$  ein Produkt molekularer Zustände, bei dem alle Bestandteile des molekularen Systems im elektronischen Grundzustand sind bis auf das dasjenige Molekül  $\alpha$ , das angeregt worden ist.<sup>4</sup> Also ist die Potentialfläche  $U_{\alpha}$  als Summe der Potentialflächen der elektronischen Grundzustände der Moleküle außer des einen Moleküls  $\alpha$ , das durch eine eigene Potentialfläche des angeregten Zustands dargestellt wird, zu verstehen.

Wir notieren den Hamiltonian Gl. (1.8) in etwas anderer Form

$$H_{ex} = \sum_{\alpha, \beta} \left( \delta_{\alpha, \beta} E_{\alpha} + (1 - \delta_{\alpha, \beta}) J_{\alpha\beta} \right) |\alpha\rangle\langle\beta| . \quad (1.15)$$

<sup>3</sup> Siehe z. B. für ein Farbstoffaggregat [17, 18, 19, 20, 21].

<sup>4</sup> Z. B. in den ersten angeregten Singulett-Zustand.

$E_\alpha$  beschreibt dabei die elektronische Anregungsenergie des Moleküls  $\alpha$  des Komplexes.<sup>5</sup> Die Coulomb-Kopplung (ohne Ladungstransfer) zwischen den Molekülen  $\alpha$  und  $\beta$  wird mit  $J_{\alpha\beta}$  bezeichnet. Die Diagonalisierung von  $H_{ex}$  führt auf das (Einzel-)Exziton-Spektrum mit Energien  $E_a$ . Dieser Zugang kann auf den Fall erweitert werden, daß gleichzeitig zwei oder mehr Anregungen in dem Komplex vorhanden sind. Dies würde zu Zwei-Exziton-Spektren, Drei-Exziton-Spektren usw. führen. Falls Ladungstransfer zwischen verschiedenen Bestandteilen des Komplexes relevant wird, macht das Konzept der Frenkel-Exzitonen keinen Sinn mehr und die Eigenenergien  $E_a$  entsprechen mehr oder weniger delokalisierten elektronischen Anregungszuständen. Dieser Fall tritt z. B. typischerweise bei atomaren Clustern oder Nano-Partikeln auf.

---

<sup>5</sup> Üblicherweise ist dies mit dem Übergang vom Singulett-Grundzustand  $S_0$  in den ersten angeregten Singulett-Zustand  $S_1$  verbunden.



# Kapitel 2

## Grundlagen der dissipativen Quantendynamik

Wie im vorangegangenen Kapitel behandeln wir in diesem Kapitel Sachverhalte, die im Rahmen der theoretischen Physik zur Beschreibung dissipativer Vorgänge in molekularen Systemen allgemein bekannt sind [6, 11, 23, 24, 25, 26]. Da wir in Kapitel 3 gegenüber der Standardform der *Quanten-Master-Gleichung* ihre Erweiterung zur *Nichtlinearen Quanten-Master-Gleichung* darstellen werden und außerdem in Kapitel 4 diese Standardform das Fundament dafür bildet, die bislang in der Literatur immer mit *ad hoc*-Annahmen verbundene temperaturabhängige *Monte-Carlo-Wellenfunktions-Methode* auf ein mikroskopisches Modell zurückzuführen, wird die Herleitung der *Standard-Quanten-Master-Gleichung*<sup>1</sup> in diesem Kapitel beschrieben.

### 2.1 Der reduzierte statistische Operator

Um im Rahmen der Quantenmechanik zu einem bestimmten Zeitpunkt ein vorgegebenes Gesamtsystem exakt zu beschreiben, ist es im Prinzip erforderlich, die Wellenfunktion zu diesem Zeitpunkt anzugeben. Mit Hilfe der Schrödinger-Gleichung ist es dann weiterhin möglich, die Wellenfunktion zeitlich zu propagieren. Bei jedem Experiment, das betrachtet wird, ist aber genau zu bezeichnen, was zum Gesamtsystem beiträgt. Aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Komponenten des experimentellen Aufbaus ist es erforderlich, alle Bestandteile des Experiments, d. h. das zu beobachtende System, die anliegenden äußeren Felder und alle weiteren Anteile, die über bestehende physikalische Kopplungen Einfluß auf das zu beobachtende System besitzen, in das zu betrachtende Gesamtsystem einzuschließen. Da aber auch weitere Wechselwirkungen des experimentellen Aufbaus mit seiner Umgebung existieren, ist auch diese Betrachtung immer noch genähert. Insgesamt besteht also die Aufgabe, ein System zu beschreiben, das an eine makroskopische

---

<sup>1</sup> Diese Terminologie wird gewählt, um die allgemein bekannte Quanten-Master-Gleichung von der *Nichtlinearen Quanten-Master-Gleichung* begrifflich zu unterscheiden.

Umgebung gekoppelt ist.

Um aber den Zustandsvektor eines solchen Gesamtsystems zu bestimmen, ist die Bestimmung eines vollständigen Satzes unabhängiger kommutierender Observablen nötig. Würde uns dieses gelingen, hätten wir Kenntnis vom *reinen* Zustand des Gesamtsystems. Aufgrund der in der Regel großen Zahl von Freiheitsgraden<sup>2</sup>, die das untersuchte Gesamtsystem aufweist, ist es meist nicht sinnvoll bzw. machbar, diesen reinen Zustand zu ermitteln. Es existieren aber auch Fälle, bei denen bereits für ein mikroskopisches Objekt sein reiner Zustand wegen der Entartung gemessener Eigenwerte nicht bestimmt werden kann [24]. Insbesondere tritt dieses Problem für makroskopische Systeme auf, für die es prinzipiell nicht möglich ist, einen reinen Zustand zu messen. Der einzige Ausweg aus dieser grundsätzlichen Problematik führt über die Statistik eines Ensembles vieler identischer Systeme. Diese theoretische Beschreibung trägt der Unbestimmtheit über den Zustandsvektor des Systems Rechnung. Wir geben also nun an, mit welcher Wahrscheinlichkeit  $w_m$  ein System des Ensembles in einem wohldefinierten, reinen Zustand  $|\Psi_m\rangle$  vorliegt. Der *gemischte* Zustand des Gesamtsystems wird dabei durch den *Dichteoperator* bzw. *statistischen Operator*  $\hat{W}$  beschrieben

$$\hat{W}(t) = \sum_m w_m |\Psi_m(t)\rangle \langle \Psi_m(t)|. \quad (2.1)$$

Die weitere Zeitentwicklung von  $\hat{W}$  wird durch die allgemein bekannte *Liouville-von-Neumann-Gleichung* bestimmt

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{W}(t) = -\frac{i}{\hbar} \left( H(t), \hat{W}(t) \right)_- \quad (2.2)$$

mit dem Hamiltonian  $H$  des Gesamtsystems. Unter Verwendung des Liouville-Superoperators (siehe Gl. (1.3))  $\mathcal{L}(t)$  läßt sich diese Bewegungsgleichung auch schreiben als

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{W}(t) = -i \mathcal{L}(t) \hat{W}(t). \quad (2.3)$$

Wie bereits in Abschnitt 1.1 erwähnt worden ist, ist man aber bei jedem durchzuführenden Experiment tatsächlich immer nur an einer geringen Anzahl von Meßgrößen interessiert. Im Rahmen der Quantentheorie entspricht dies der Bestimmung einiger weniger physikalischer Observablen, d. h. Erwartungswerte für die jeweiligen Operatoren. Das Experiment greift also nur an einem Subsystem der Gesamtanordnung an. In diesem Sinne wird das Gesamtsystem entsprechend dem Vorgehen in Abschnitt 1.1 in ein kleines *relevantes* Teilsystem  $S$ , an dessen Dynamik tatsächlich Interesse besteht, und ein im Vergleich dazu sehr viel größeres Restsystem bzw. *irrelevantes* Teilsystem  $R$  aufgespalten. Die Größenordnung beträgt typischerweise für das relevante System 1 bis 10 Freiheitsgrade gegenüber  $10^2$  bis  $10^{23}$  Freiheitsgraden für das umgebende System. Es liegt also ein mikroskopisches System zusammen mit einer makroskopischen Umgebung vor. Die entscheidende Eigenschaft ist dabei die

---

<sup>2</sup> Für makroskopische Systeme z. B. in der Größenordnung  $10^{23}$  Freiheitsgrade.

Kopplung zwischen relevantem System  $S$  und Umgebung  $R$ . Dadurch kommt es zu energetischem Austausch zwischen beiden Teilsystemen. Aufgrund des bedeutenden Größenunterschieds zwischen der Anzahl der Freiheitsgrade von  $S$  und  $R$  bewirkt der Energieaustausch, daß der Zustand des relevanten Systems stark beeinflusst wird, während der Zustand der Umgebung in unmittelbarer Nähe des thermischen Gleichgewichts bleibt, da sich die Energie über die große Zahl der Freiheitsgrade verteilt. Die Umgebung übernimmt also die Rolle eines *Reservoirs* bzw. thermischen Bades.

Ist es aufgrund der schwachen Kopplung zwischen beiden Teilsystemen ausreichend, bzgl. der Rückreaktion auf das relevante System davon auszugehen, daß sich das Reservoir in seinem *thermischen Gleichgewichtszustand* befindet, führt dies zusammen mit weiteren in diesem Kapitel anzustellenden Betrachtungen zur Standardform der *Quanten–Master–Gleichung*. Wir wählen daher als statistischen Operator des Reservoirs den kanonischen statistischen Operator des thermischen Gleichgewichts

$$\hat{r}_{eq} = \frac{e^{-H_R/k_B T}}{\text{tr}_R \left\{ e^{-H_R/k_B T} \right\}} , \quad (2.4)$$

wobei  $\text{tr}_R \{ \dots \}$  die Spurbildung über die Reservoirzustände bedeute. Dies ist eine Näherung, die beim Aufstellen der bekannten Quanten–Master–Gleichung üblicherweise gemacht wird. Die Quanten–Master–Gleichung wird in diesem Kapitel hergeleitet, da sie ein wichtiger Punkt der vorliegenden Arbeit ist. Denn in Kapitel 3 ist es unser Anliegen, die aus der Literatur bekannten Betrachtungen, die bei der Herleitung der Quanten–Master–Gleichung angestellt und die an dieser Stelle dargestellt werden, zu erweitern. Dies wird dazu führen, daß wir anstelle der Standard–Quanten–Master–Gleichung, die eine bzgl. des im folgenden noch einzuführenden reduzierten statistischen Operators lineare Bewegungsgleichung darstellt, letztlich auf eine nichtlineare Bewegungsgleichung, die sogenannte *Nichtlineare Quanten–Master–Gleichung* schließen. Der Hauptunterschied zwischen diesen beiden Bewegungsgleichungen besteht dabei darin, daß bei der Nichtlinearen Quanten–Master–Gleichung das Reservoir aufgrund der Kopplung an das relevante System aus dem thermischen Gleichgewicht herausgebracht werden kann und dies wegen der vorliegenden Kopplung wiederum Auswirkung auf das relevante System hat.

Der wichtigste Grund für die gemachte Zerlegung des Gesamtsystems in relevantes System und Reservoir ist aber die Untersuchung der Dynamik des relevanten Systems. Denn die zu untersuchenden Observablen beziehen sich gerade auf das relevante System. Wir müssen also den statistischen Operator  $\hat{\rho}$  des relevanten Systems erhalten. Grundsätzlich bestehen dazu zwei unterschiedliche Strategien, die beide in dieser Arbeit dargestellt werden sollen.

- Zum einen wird der *reduzierte* statistische Operator  $\hat{\rho}$  über die Reduktion des statistischen Operators  $\hat{W}$  des Gesamtsystems mittels der Spurbildung über einen vollständigen Satz von Zuständen des Reservoirs gebildet

$$\hat{\rho}(t) = \text{tr}_R \left\{ \hat{W}(t) \right\} . \quad (2.5)$$

Der Zustand des relevanten Systems kann aufgrund des Reduktionsverfahrens nicht als ein reiner Zustand verstanden werden. Die geeignete Methode, von der Liouville–von–Neumann–Gleichung (siehe Gl. (2.2)) auf eine Bewegungsgleichung für den reduzierten statistischen Operator zu schließen, ist die sogenannte *Projektionsoperator–Technik*. Unter Anwendung der bekannten *zweiten Born’schen Näherung* erhalten wir mit Hilfe der *zeitunabhängigen* Projektionsoperator–Technik die Standard–Quanten–Master–Gleichung und mittels der *zeitabhängigen* Projektionsoperator–Technik die Nichtlineare Quanten–Master–Gleichung. Die Herleitung der bekannten Standard–Quanten–Master–Gleichung werden wir in den folgenden Abschnitten dieses Kapitels dokumentieren. In Kapitel 3 werden wir dagegen die *zeitabhängige* Projektionsoperator–Technik anwenden, um die Nichtlineare Quanten–Master–Gleichung aufzustellen.

- Zum anderen macht man für den reduzierten statistischen Operator den Ansatz

$$\hat{\rho}(t) = \sum_{\eta=1}^N \frac{1}{N} |\Psi_{\eta}(t)\rangle \langle \Psi_{\eta}(t)| . \quad (2.6)$$

Man beschreibt also das relevante System durch eine Summe aus reinen Zuständen. Die Kopplung des relevanten Systems an die Umgebung bewirkt aber, daß im Laufe der zeitlichen Propagation eine stochastische Verteilung auf unterschiedliche Quantenzustände stattfindet. Die Gesetzmäßigkeiten für diese ablaufenden Quantensprünge werden in Kapitel 4 hergeleitet. Um auf diese Weise eine angemessen genaue Beschreibung von  $\hat{\rho}$  zu erhalten, müssen die Zustandsvektoren von ausreichend vielen Einzelsystemen eines Ensembles propagiert werden. Im Grenzfall  $N \rightarrow \infty$  ist Gl. (2.6) exakt. Die angegebene Vorgehensweise ist allen sogenannten *Quanten–Trajektorien–Techniken* gemein. In Kapitel 4 werden wir uns insbesondere der *Monte–Carlo–Wellenfunktions–Methode* als eine spezielle Form der Quanten–Trajektorien–Techniken zuwenden.

## 2.2 Nakajima–Zwanzig–Gleichung

Wir werden in diesem Abschnitt die sogenannte *Nakajima–Zwanzig–Gleichung* und in Abschnitt 2.3 die Standard–Quanten–Master–Gleichung im Wechselwirkungsbild herleiten, da in Kapitel 3 darauf zurückgriffen wird. Weil auch in Kapitel 4 die Wechselwirkungsdarstellung zur Anwendung kommt, führen wir sie an dieser Stelle kurz in ihrer allgemeinen Form ein. Der Übergang ins Wechselwirkungsbild bzgl. der System–Reservoir–Kopplung wird mit Hilfe des Zeitentwicklungsoperators bewerkstelligt

$$U_0(t, t_0) = T \exp \left( - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau (H_S(\tau) + H_R) \right) . \quad (2.7)$$



Da der System–Hamiltonian  $H_S$ , wie wir gesehen haben, eventuell explizit von der Zeit abhängen kann, tritt im Zeitentwicklungsoperator der Zeitordnungsoperator  $T$  auf. Der Hamiltonian, der die Kopplung zwischen System und Reservoir beschreibt, lautet daher in der Wechselwirkungsdarstellung

$$H_{S-R}^{(I)}(t) = U_0^\dagger(t, t_0) H_{S-R} U_0(t, t_0) . \quad (2.8)$$

Der Index  $(I)$  wird im weiteren Größen im Wechselwirkungsbild kennzeichnen. Außerdem ist es im weiteren Verlauf der Arbeit sinnvoll, den Zeitentwicklungsoperator  $U_0$  aus Gl. (2.7) in einen System–Anteil  $U_S$  und einen Reservoir–Anteil  $U_R$  aufzuspalten, d. h. wir definieren die folgenden Größen

$$U_S(t, t_0) = T \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau H_S(\tau) \right) , \quad (2.9)$$

und

$$U_R(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} H_R(t-t_0)} . \quad (2.10)$$

Die Liouville–von–Neumann–Gleichung (2.2), die die zeitliche Entwicklung des statistischen Operators  $\hat{W}(t)$  des Gesamtsystems bestimmt und somit die fundamentale Gleichung für die hier anzustellende Betrachtung ist, lautet in der Wechselwirkungsdarstellung für den statistischen Operator  $\hat{W}^{(I)}(t)$  analog

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{W}^{(I)}(t) = -i \mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(t) \hat{W}^{(I)}(t) . \quad (2.11)$$

Der reduzierte statistische Operator  $\hat{\rho}^{(I)}(t)$  des relevanten Systems (im Wechselwirkungsbild) wird — wie schon vorher erwähnt — durch die Spurbildung über die Gesamtheit aller Reservoir–Zustände definiert (siehe Gl. (2.5))

$$\hat{\rho}^{(I)}(t) = \text{tr}_R \left\{ \hat{W}^{(I)}(t) \right\} . \quad (2.12)$$

In der an dieser Stelle vorzustellenden Methode unter Verwendung eines zeitunabhängigen Projektionsoperators ist es einzig und allein dieser reduzierte statistische Operator, der ermittelt werden muß und dessen zeitlicher Verlauf durch eine Bewegungsgleichung bestimmt wird.

Um die gewünschte Bewegungsgleichung für  $\hat{\rho}^{(I)}$  zu erhalten, müssen wir zunächst einen geeigneten Weg finden die gegebene Liouville–von–Neumann–Gleichung (2.11) auf den Zustandsraum des relevanten Systems einzuschränken. Dazu greifen wir auf den *zeitunabhängigen Projektionsoperator*  $\mathcal{P}$  zurück, der auf einen beliebigen Operator  $X$  auf folgende Weise wirke

$$\mathcal{P}X = \hat{r}_{eq} \text{tr}_R \left\{ X \right\} . \quad (2.13)$$

Da  $\text{tr}_R \{ \hat{r}_{eq} \} = 1$  (vgl. Gl. (2.4)) ist, sieht man trivialerweise die Projektionseigenschaft von  $\mathcal{P}$ . Der dazu komplementäre Operator lautet

$$\mathcal{Q} = 1 - \mathcal{P} . \quad (2.14)$$

Mit Hilfe dieser zwei Projektoren ist es nun möglich aus der Liouville–von–Neumann–Gleichung zwei separate Gleichungen abzuleiten

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}^{(I)}(t) = \frac{\partial}{\partial t} \text{tr}_R \left\{ \hat{W}^{(I)}(t) \right\} = -i \text{tr}_R \left\{ \mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(t) \left( \hat{r}_{eq} \hat{\rho}^{(I)}(t) + \mathcal{Q} \hat{W}^{(I)}(t) \right) \right\} \quad (2.15)$$

und

$$\frac{\partial}{\partial t} (\mathcal{Q} \hat{W}^{(I)}(t)) = -i \mathcal{Q} \mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(t) \left( \hat{r}_{eq} \hat{\rho}^{(I)}(t) + \mathcal{Q} \hat{W}^{(I)}(t) \right). \quad (2.16)$$

Die zweite Gleichung wird über die Zeit aufintegriert und lautet dann

$$\mathcal{Q} \hat{W}^{(I)}(t) = \mathcal{S}(t, t_0) \mathcal{Q} \hat{W}^{(I)}(t_0) - i \int_{t_0}^t d\tau \mathcal{S}(t, \tau) \mathcal{Q} \mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(\tau) \hat{r}_{eq} \hat{\rho}^{(I)}(\tau), \quad (2.17)$$

wobei der zeitlich geordnete Superoperator

$$\mathcal{S}(t, \tau) = \mathcal{T}_+ \exp \left( -i \int_{\tau}^t d\bar{\tau} \mathcal{Q} \mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(\bar{\tau}) \right). \quad (2.18)$$

eingeführt worden ist.

Einsetzen von Gl. (2.17) in Gl. (2.15) liefert eine Bewegungsgleichung, die die exakte Bestimmung des reduzierten statistischen Operators erlaubt. Bei dieser Gleichung handelt sich um die wohlbekannte *Nakajima–Zwanzig–Gleichung*, die die folgende Gestalt besitzt [24, 27, 28, 29]

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}^{(I)}(t) = & -i \text{tr}_R \left\{ \mathcal{S}(t, t_0) \mathcal{Q} \hat{W}^{(I)}(t_0) \right\} - i \text{tr}_R \left\{ \mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(t) \hat{r}_{eq} \right\} \hat{\rho}^{(I)}(t) \\ & - \int_{t_0}^t d\tau \text{tr}_R \left\{ \mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(t) \mathcal{S}(t, \tau) \mathcal{Q} \mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(\tau) \hat{r}_{eq} \right\} \hat{\rho}^{(I)}(\tau). \end{aligned} \quad (2.19)$$

Da wir hier nicht auf den Einfluß von Anfangskorrelationen eingehen werden, wird in Gl. (2.19) der erste Term vernachlässigt, indem wir davon ausgehen, daß der Dichteoperator des Gesamtsystems zum Zeitpunkt  $t_0$  in die Dichteoperatoren des relevanten Systems und des Reservoirs faktorisiert, d. h.  $W(t_0) = \hat{\rho}(t_0) \hat{r}_{eq}$ .

Es ist an dieser Stelle angebracht, zu betonen, daß der spezielle Ansatz in Gl. (2.13) für den Projektionsoperator nicht bedeutet, das Reservoir bleibe im zeitlichen Verlauf fortwährend im thermischen Gleichgewicht. Vielmehr besteht eine Zeitabhängigkeit des reduzierten statistischen Operators des Reservoirs. Dieses Nichtgleichgewicht wird durch die Kopplung an das relevante System erzeugt. Indem wir den reduzierten statistischen Operators des Reservoirs einführen gemäß

$$\hat{r}^{(I)}(t) = \text{tr}_S \left\{ \hat{W}^{(I)}(t) \right\} = \text{tr}_S \left\{ \mathcal{P} \hat{W}^{(I)}(t) + \mathcal{Q} \hat{W}^{(I)}(t) \right\}, \quad (2.20)$$

erhalten wir aufgrund der Definition des Projektionsoperator  $\mathcal{P}$  und Gl. (2.17)

$$\hat{r}^{(I)}(t) = \hat{r}_{eq} - i \int_{t_0}^t d\tau \text{tr}_S \left\{ \mathcal{S}(t, \tau) \mathcal{Q} \mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(\tau) \hat{r}_{eq} \hat{\rho}^{(I)}(\tau) \right\}. \quad (2.21)$$

Wie schon in Abschnitt 2.1 gesagt besitzt aber diese Zeitabhängigkeit des statistischen Operators des Reservoirs  $R$  keinen direkten Einfluß auf die Zeitabhängigkeit von  $\hat{\rho}^{(I)}$ .

## 2.3 Standardform der Quanten–Master–Gleichung

Die Nakajima–Zwanzig–Gleichung (2.19) ist eine exakte Bewegungsgleichung für den reduzierten statistischen Operator des relevanten Systems. Im Vergleich zur Ausgangsgleichung für den reduzierten statistischen Operator des Gesamtsystems ist bisher noch keine Näherung gemacht worden.<sup>3</sup> Um eventuell konkrete Rechnungen ausführen zu können, ist dies aber — mit Ausnahme von wenigen einfachsten Modellsystemen — unabdingbare Voraussetzung.

Indem wir in Gl. (2.19) den Superoperator  $\mathcal{S}$  durch den Identitätsoperator ersetzen, führen wir die *zweite Born'sche Näherung* aus, d. h. es handelt sich um Störungstheorie zweiter Ordnung in der System–Reservoir–Wechselwirkung.<sup>4</sup> Damit erhalten wir für  $\hat{\rho}^{(I)}$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}^{(I)}(t) &= -i \langle \mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(t) \rangle_R \hat{\rho}(t) - \int_{t_0}^t d\tau \langle \mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(t) (1 - \mathcal{P}) \mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(\tau) \rangle_R \hat{\rho}^{(I)}(\tau) \\ &= -i \langle \mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(t) \rangle_R \hat{\rho}(t) - \int_{t_0}^t d\tau \langle \mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(t) \mathcal{Q} \mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(\tau) \rangle_R \hat{\rho}^{(I)}(\tau) , \end{aligned} \quad (2.22)$$

wobei wir von der folgenden Definition Gebrauch gemacht haben

$$\langle \dots \rangle_R = \text{tr}_R \left\{ \dots \hat{r}_{eq} \right\} . \quad (2.23)$$

Dieses ist die *Standard–Quanten–Master–Gleichung* formuliert im Wechselwirkungsbild. Wir werden aber im folgenden noch einige Manipulationen an ihr vornehmen, um zu allgemein bekannteren Formen dieser grundlegenden Bewegungsgleichung für den reduzierten statistischen Operator zu gelangen.

Der Vollständigkeit halber sei hier auch die Form der Standard–Quanten–Master–Gleichung in der Schrödinger–Darstellung angegeben

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) = -i \left( \mathcal{L}_S(t) + \langle \mathcal{L}_{S-R} \rangle_R \right) \hat{\rho}(t) - \hat{\mathcal{R}}[\hat{\rho}](t) . \quad (2.24)$$

Hierbei lautet der zeitlich nichtlokale Relaxations–Superoperator

$$\hat{\mathcal{R}}[\hat{\rho}](t) = \int_{t_0}^t d\tau \langle \Delta \mathcal{L}_{S-R} U_0(t, \tau) [\Delta \mathcal{L}_{S-R} \hat{\rho}(\tau)] U_0^\dagger(t, \tau) \rangle_R . \quad (2.25)$$

<sup>3</sup> Abgesehen von der angesprochenen Vernachlässigung von Anfangskorrelationen.

<sup>4</sup> In den folgenden Betrachtungen gehen wir davon aus, daß das relevante System nicht explizit zeitabhängig ist, d. h.  $H_S(t) = H_S$ .

Der Ausdruck  $\Delta\mathcal{L}_{S-R}$  ist als Verbindung des Operators mit seinem zugehörigen Erwartungswert im Reservoir-Raum definiert worden gemäß

$$\Delta\mathcal{L}_{S-R} = \mathcal{L}_{S-R} - \langle \mathcal{L}_{S-R} \rangle_R . \quad (2.26)$$

Der Einschluß von  $\Delta\mathcal{L}_{S-R}\hat{\rho}(\tau)$  aus Gl. (2.25) in eckige Klammern soll dabei verdeutlichen, daß der Superoperator  $\Delta\mathcal{L}_{S-R}$  lediglich auf den reduzierten Dichteoperator  $\hat{\rho}(\tau)$  wirkt.

Die folgenden Umformungen führen wir aber wieder im Wechselwirkungsbild aus. Wie bereits in Kapitel 1 gehen wir davon aus, daß der Kopplungs-Hamiltonian  $H_{S-R}$  in Anteile aus System-Raum und Reservoir-Raum faktorisiert (siehe Gl. (1.5)). Wie man dann sofort sieht, läßt sich der erste Term auf der rechten Seite von Gl. (2.22) auf folgende Weise schreiben

$$\langle \mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(t) \rangle_R \hat{\rho}(t) = \frac{1}{\hbar} \sum_u \langle \Phi_u \rangle_R \left[ K_u^{(I)}(t), \hat{\rho}^{(I)}(t) \right]_- . \quad (2.27)$$

Der Integrand des zweiten Termes von Gl. (2.22) läßt sich umformen gemäß

$$\begin{aligned} & \langle \mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(t)(1 - \mathcal{P})\mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(\tau) \rangle_R \hat{\rho}^{(I)}(\tau) \\ &= \sum_{u,v} tr_R \left\{ \left[ K_u^{(I)}(t)\Phi_u^{(I)}(t), \left[ K_v^{(I)}(\tau)\Phi_v^{(I)}(\tau), \hat{r}_{eq}\hat{\rho}^{(I)}(\tau) \right]_- \right]_- \right\} \\ & \quad - \sum_{u,v} tr_R \left\{ \left[ K_u^{(I)}(t)\Phi_u^{(I)}(t), \hat{r}_{eq}tr_R \left\{ \left[ K_v^{(I)}(\tau)\Phi_v^{(I)}(\tau), \hat{r}_{eq}\hat{\rho}^{(I)}(\tau) \right]_- \right\} \right]_- \right\} \\ &= \sum_{u,v} \langle \Phi_u^{(I)}(t)\Phi_v^{(I)}(\tau) \rangle_R \left[ K_u^{(I)}(t), K_v^{(I)}(\tau)\hat{\rho}^{(I)}(\tau) \right]_- \\ & \quad - \sum_{u,v} \langle \Phi_v^{(I)}(\tau)\Phi_u^{(I)}(t) \rangle_R \left[ K_u^{(I)}(t), \hat{\rho}^{(I)}(\tau)K_v^{(I)}(\tau) \right]_- \\ & \quad - \sum_{u,v} \langle U_R^+(t, t_0)\Phi_u U_R(t, t_0) \rangle_R \langle U_R^+(\tau, t_0)\Phi_v U_R(\tau, t_0) \rangle_R \left[ K_u^{(I)}(t), \left[ K_v^{(I)}(\tau), \hat{\rho}^{(I)}(\tau) \right]_- \right]_- \\ &= \sum_{u,v} \left( \left( \langle \Phi_u^{(I)}(t - \tau)\Phi_v \rangle_R - \langle \Phi_u \rangle_R \langle \Phi_v \rangle_R \right) \left[ K_u^{(I)}(t), K_v^{(I)}(\tau)\hat{\rho}^{(I)}(\tau) \right]_- \right. \\ & \quad \left. - \left( \langle \Phi_v^{(I)}(\tau - t)\Phi_v \rangle_R - \langle \Phi_v \rangle_R \langle \Phi_u \rangle_R \right) \left[ K_u^{(I)}(t), \hat{\rho}^{(I)}(\tau)K_v^{(I)}(\tau) \right]_- \right) \\ &= \sum_{u,v} \left( \langle \Delta\Phi_u(t - \tau)\Delta\Phi_v(0) \rangle_R \left[ K_u^{(I)}(t), K_v^{(I)}(\tau)\hat{\rho}^{(I)}(\tau) \right]_- \right. \\ & \quad \left. - \langle \Delta\Phi_v(\tau - t)\Delta\Phi_u(0) \rangle_R \left[ K_u^{(I)}(t), \hat{\rho}^{(I)}(\tau)K_v^{(I)}(\tau) \right]_- \right) . \end{aligned} \quad (2.28)$$

In Analogie zu Gl. (2.26) gilt für  $\Delta\Phi_u(t)$

$$\Delta\Phi_u(t) = \Phi_u^{(I)}(t) - \langle \Phi_u \rangle_R . \quad (2.29)$$

D. h., dieser Operator beschreibt die Fluktuationen des Reservoir–Anteils von  $H_{S-R}$  in Hinblick auf seinen Erwartungswert. Die Reservoir–Beiträge am Ende von Gl. (2.28) entsprechen der Korrelationsfunktion  $C_{uv}(t)$

$$C_{uv}(t) = \langle \Delta \Phi_u(t) \Delta \Phi_v(0) \rangle_R . \quad (2.30)$$

Vor allem für die Betrachtungen, die wir im Kapitel 4 anstellen werden, ist es vorteilhaft die halbseitige Fourier–Transformation der Korrelationsfunktion auszuführen

$$\hat{C}_{uv}(\omega) = \int_0^\infty d\tau e^{i\omega\tau} C_{uv}(\tau) = - \int \frac{d\bar{\omega}}{2\pi i} \frac{C_{uv}(\bar{\omega})}{\omega - \bar{\omega} + i\varepsilon} , \quad (2.31)$$

wobei die vollständig Fourier–transformierte Korrelationsfunktion mit  $C_{uv}(\omega)$  bezeichnet wird. Falls das Reservoir als ein Bad harmonischer Oszillatoren, die sich im thermischen Gleichgewicht befinden und die linear an die Freiheitsgrade des relevanten Systems gekoppelt sind, beschrieben werden kann, hängt  $C_{uv}(\omega)$  mit der in Kapitel 1 eingeführten Spektraldichte Gl. (1.13) unter Verwendung der allgemein bekannten Bose–Einstein–Verteilung  $n(\omega)$  auf folgende Weise zusammen

$$C_{uv}(\omega) = 2\pi\hbar^2 \left(1 + n(\omega)\right) \left(J_{uv}(\omega) - J_{uv}(-\omega)\right) . \quad (2.32)$$

Für die Standard–Quanten–Master–Gleichung im Wechselwirkungsbild ergibt sich also insgesamt

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}^{(I)}(t) = & -\frac{i}{\hbar} \sum_u \langle \Phi_u \rangle_R \left[ K_u^{(I)}(t), \hat{\rho}^{(I)}(t) \right]_- \\ & - \frac{1}{\hbar^2} \sum_{u,v} \int_{t_0}^t d\tau \left( C_{uv}(t-\tau) \left[ K_u^{(I)}(t), K_v^{(I)}(\tau) \hat{\rho}^{(I)}(\tau) \right]_- \right. \\ & \left. - C_{vu}(\tau-t) \left[ K_u^{(I)}(t), \hat{\rho}^{(I)}(\tau) K_v^{(I)}(\tau) \right]_- \right) . \end{aligned} \quad (2.33)$$

Wir führen an dieser Stelle auch eine etwas geänderte Schreibweise der Standard–Quanten–Master–Gleichung in der Wechselwirkungs–Darstellung an, da wir uns bei der folgenden *Markov–Näherung* darauf beziehen werden. Dazu substituieren wir das Integrationsargument  $\tau$  Gl. (2.33) durch  $t - \tau$  und erhalten

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}^{(I)}(t) = & -\frac{i}{\hbar} \sum_u \langle \Phi_u \rangle_R \left[ K_u^{(I)}(t), \hat{\rho}^{(I)}(t) \right]_- \\ & - \frac{1}{\hbar^2} \sum_{u,v} \int_0^{t-t_0} d\tau \left( C_{uv}(\tau) \left[ K_u^{(I)}(t), K_v^{(I)}(t-\tau) \hat{\rho}^{(I)}(t-\tau) \right]_- \right. \\ & \left. - C_{vu}(-\tau) \left[ K_u^{(I)}(t), \hat{\rho}^{(I)}(t-\tau) K_v^{(I)}(t-\tau) \right]_- \right) . \end{aligned} \quad (2.34)$$

In Gl. (2.34) lautet das Zeitargument des reduzierten statistischen Operators  $\hat{\rho}^{(I)}$  im Integranden  $t - \tau$ . D. h., daß der zeitliche Bereich vor dem Zeitpunkt  $t$  Einfluß auf die

Zeitableitung von  $\hat{\rho}^{(I)}$  besitzt. Es handelt sich also um eine *Nicht-Markov'sche* Bewegungsgleichung für den reduzierten statistischen Operator. Die Ursache dafür liegt darin, daß von der zeitlich lokalen, d. h. *Markov'schen*, Liouville-von-Neumann-Gleichung (2.2) für den statistischen Operator  $\hat{W}$  des Gesamtsystems (siehe Gl. (2.1)) zu einer Bewegungsgleichung im relevantem System  $S$ , eben den reduzierten statistischen Operator übergegangen worden ist. Die entscheidende Eigenschaft dieser Nicht-Markov'schen Bewegungsgleichung ist das Auftreten von *Gedächtniseffekten* bei der Bestimmung des reduzierten statistischen Operators. Die Zeitspanne, wie weit zurückreichend Gedächtniseffekte Einfluß auf den Wert für den reduzierten statistischen Operator besitzen, wird dabei maßgeblich durch die Reservoir-Korrelationsfunktion  $C_{uv}(t)$  (siehe Gl. (2.30)) bestimmt.

Gehen wir davon aus, daß eine charakteristische Zeit  $\tau_{mem}$  existiert in der Art, daß nur für Zeiten  $\tau$  zwischen Null und  $\tau_{mem}$  in der Standard-Quanten-Master-Gleichung (2.34) die Ausdrücke im Integranden, mit denen der reduzierten statistischen Operator verknüpft wird, in nicht vernachlässigbarer Weise von Null verschieden sind. Diese Zeit  $\tau_{mem}$  ist dabei eng mit der sogenannten Korrelationszeit der Reservoir-Korrelationsfunktion  $C_{uv}(t)$  verbunden. Ist dann darüberhinaus die Veränderung des reduzierten statistischen Operators  $\hat{\rho}^{(I)}$  innerhalb dieser durch  $\tau_{mem}$  gegebenen Zeitskala nahezu verschwindend gering, so kann in guter Näherung innerhalb des Integranden

$$\hat{\rho}^{(I)}(t - \tau) \approx \hat{\rho}^{(I)}(t) \quad (2.35)$$

gesetzt werden. Da also unter unserer Annahme für das Integral von Gl. (2.34) nur das Zeitintervall zwischen Null und  $\tau_{mem}$  relevant ist, können wir bei der oberen Integrationsgrenze von  $t - t_0$  auch zum Limes  $t \rightarrow \infty$  übergehen. Indem wir diese Näherungen bzgl. des Zeitarguments des reduzierten statistischen Operators im Integranden und bzgl. der Integrationsgrenzen ausüben, führen wir die sogenannte *Markov-Approximation* durch und erhalten also für die Standard-Quanten-Master-Gleichung in Markov-Näherung

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}^{(I)}(t) = & -\frac{i}{\hbar} \sum_u \langle \Phi_u \rangle_R \left[ K_u^{(I)}(t), \hat{\rho}^{(I)}(t) \right]_- \\ & - \frac{1}{\hbar^2} \sum_{u,v} \int_0^\infty d\tau \left( C_{uv}(\tau) \left[ K_u^{(I)}(t), K_v^{(I)}(t - \tau) \hat{\rho}^{(I)}(t) \right]_- \right. \\ & \left. - C_{vu}(-\tau) \left[ K_u^{(I)}(t), \hat{\rho}^{(I)}(t) K_v^{(I)}(t - \tau) \right]_- \right) . \end{aligned} \quad (2.36)$$

Wir werden speziell auf diese letzte Bewegungsgleichung für den reduzierten statistischen Operator in Kapitel 4 zurückgreifen.

Indem wir Gl. (2.36) in der Schrödinger-Darstellung formulieren, erhalten wir die Standard-Quanten-Master-Gleichung in Markov-Form im Schrödinger-Bild

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) = -\frac{i}{\hbar} [H_S, \hat{\rho}(t)]_- - \mathcal{D} \hat{\rho}(t) . \quad (2.37)$$

mit dem dissipativen Anteil

$$-\mathcal{D} \hat{\rho}(t) = -\frac{i}{\hbar} \left( \Delta H \hat{\rho}(t) - \hat{\rho}(t) \Delta H^+ \right) - \Delta \mathcal{D} \hat{\rho}(t) . \quad (2.38)$$

Es treten also nicht–Hermite’sche Beiträge des Hamiltonians auf

$$\Delta H = -\frac{i}{\hbar} \sum_u K_u \Lambda_u . \quad (2.39)$$

Zudem beinhaltet Gl. (2.38) einen sogenannten *Sandwich–Term*

$$-\Delta \mathcal{D} \hat{\rho}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \sum_u \left( \Lambda_u \hat{\rho} K_u + K_u \hat{\rho} \Lambda_u^\dagger \right) . \quad (2.40)$$

Die an dieser Stelle eingeführten Operatoren  $\Lambda_u$  lauten dabei

$$\Lambda_u = \sum_v \int_0^\infty d\tau C_{uv}(\tau) U_0^\dagger(-\tau, t_0) K_v U_0(-\tau, t_0) . \quad (2.41)$$

Die Notation des dissipativen Anteils — gemeint ist Gl. (2.38) — der Standard–Quanten–Master–Gleichung in Markov–Form ist äquivalent zu den entsprechenden unterschiedlichen Ausdrücken, die in der Literatur (siehe z. B. [5, 24, 6, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34]) angegeben worden sind. Es ist in diesem Zusammenhang allgemein bekannt, daß neben vielen vorteilhaften Eigenschaften der Standard–Quanten–Master–Gleichung (sowohl in Nicht–Markov–Form als auch in Markov–Form) ihr hauptsächlichster Nachteil darin besteht, daß sie die Positivität der Dichtematrix verletzt.





## Teil III

### Ein-Teilchen-Transfer



# Kapitel 3

## Nichtlineare Quanten–Master–Gleichung

In der Standard–Quanten–Master–Gleichung ist mit Hilfe der Störungstheorie der Einfluß des Reservoirs über die System–Reservoir–Kopplung auf das relevante System in zweiter Ordnung der Wechselwirkung berücksichtigt worden. Sie ist daher nur gültig, wenn die Wechselwirkung hinreichend klein ist. Das Reservoir beeinflusst das relevante System einzig mittels thermischer Gleichgewichtsfluktuationen. Wir sind darum in diesem Kapitel darum bemüht, eine Methode zu entwickeln, wie für den Fall einer relativ starken System–Reservoir–Wechselwirkung die Kopplung in höherer Ordnung der Störungstheorie berücksichtigt werden kann. Der eingeschlagene Weg ist deshalb die Berücksichtigung des Einflusses des relevanten Systems auf das Reservoir aufgrund der bestehenden Kopplung zwischen beiden in Hinblick auf die Rückreaktion auf das relevante System. Aus diesem Grunde ist eine der grundlegenden Konzepte der zeitabhängigen Projektionsoperator–Methode, daß in diesem Formalismus das Reservoir durch einen zeitabhängigen statistischen Operator beschrieben wird. Denn gerade dadurch ist es — wie bereits kurz in Abschnitt 2.1 erwähnt — möglich, daß die Rückwirkung des aus seinem thermischen Gleichgewicht gebrachten Reservoirs auf das relevante System in die Berechnungen mit einbezogen wird. Das Ziel dieses Kapitels ist dabei die Herleitung einer Bewegungsgleichung für den reduzierten statistischen Operator, die über die Standard–Quanten–Master–Gleichung hinausgeht. Diese werden wir als Nichtlineare Quanten–Master–Gleichung bezeichnen. Konkrete numerische Rechnungen werden aber mit ihrer Hilfe nicht vorgestellt, da dies über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen würde.

### 3.1 Zeitabhängige Projektionsoperator–Technik

Wird ein zeitabhängiger Projektionsoperator  $\mathcal{P}(t)$  in Analogie zu Gl. (2.13) einführt, indem  $\hat{r}_{eq}$  einfach durch  $\hat{r}^{(I)}(t)$  aus Gl. (2.20) ersetzt wird, so tritt in der dann abzuleitenden Bewegungsgleichung für  $\hat{\rho}^{(I)}(t)$  die Zeitableitung von  $\hat{r}^{(I)}(t)$  auf. Um diese zusätzliche Komplikation zu vermeiden, machen wir Gebrauch von einer Definition

von  $\mathcal{P}(t)$ , die auf Willis und Picard [35] zurückgeht

$$\mathcal{P}(t) = \hat{\rho}^{(I)}(t)tr_S + \hat{r}^{(I)}(t)tr_R - \hat{\rho}^{(I)}(t)\hat{r}^{(I)}(t)tr_S tr_R . \quad (3.1)$$

Dieser Ansatz stellt sicher, daß  $\mathcal{P}(t)$  mit dem Zeitableitungsoperator kommutiert, wenn dieser auf den statistischen Operator des Gesamtsystems wirkt, d. h.

$$\frac{\partial \mathcal{P}(t)}{\partial t} \hat{W}^{(I)}(t) = 0 . \quad (3.2)$$

Darüberhinaus ergibt sich bei Anwendung dieses Projektors auf den Dichteoperator des Gesamtsystems das Produkt aus den reduzierten statistischen Operatoren des relevanten Systems und des Reservoirs. Der korrespondierende komplementäre Operator ist bei Einführung eines zeitabhängigen Projektionsoperator dann natürlich auch zeitabhängig

$$\mathcal{Q}(t) = 1 - \mathcal{P}(t) . \quad (3.3)$$

Wir machen nun Gebrauch von  $\mathcal{P}(t)$  und  $\mathcal{Q}(t)$ , um die Liouville–von–Neumann–Gleichung (siehe Gl. (2.2)) in der folgenden Gestalt zu formulieren

$$\frac{\partial}{\partial t}(\mathcal{P}(t)\hat{W}^{(I)}(t)) = -i\mathcal{P}(t)\mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(t)\left[\mathcal{P}(t)\hat{W}^{(I)}(t) + \mathcal{Q}(t)\hat{W}^{(I)}(t)\right] , \quad (3.4)$$

und

$$\frac{\partial}{\partial t}(\mathcal{Q}(t)\hat{W}^{(I)}(t)) = -i\mathcal{Q}(t)\mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(t)\left[\mathcal{P}(t)\hat{W}^{(I)}(t) + \mathcal{Q}(t)\hat{W}^{(I)}(t)\right] . \quad (3.5)$$

Wie schon im zeitunabhängigen Formalismus lösen wir Gl. (3.5) und erhalten einen Ausdruck, der zu Gl. (2.17) bis auf die Tatsache, daß  $\mathcal{Q}$  jetzt zeitabhängig ist, vollkommen analog ist

$$\begin{aligned} \mathcal{Q}(t)\hat{W}^{(I)}(t) &= \mathcal{S}(t, t_0)\mathcal{Q}(t_0)\hat{W}^{(I)}(t_0) \\ &- i \int_{t_0}^t d\tau \mathcal{S}(t, \tau)\mathcal{Q}(\tau)\mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(\tau)\mathcal{P}(\tau)\hat{W}^{(I)}(\tau) . \end{aligned} \quad (3.6)$$

Auch der Superoperator  $\mathcal{S}$  schreibt sich wie in Gl. (2.18), wobei aber auch hier  $\mathcal{Q}$  durch die zeitabhängige Größe  $\mathcal{Q}(\tau)$  ersetzt werden muß.

Indem wir Anfangskorrelationen zwischen  $S$  und  $R$  vernachlässigen und außerdem Gl. (3.6) in Gl. (3.4) einsetzen, erhalten wir

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\left(\mathcal{P}(t)\hat{W}^{(I)}(t)\right) &= -i\mathcal{P}(t)\mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(t)\mathcal{P}(t)\hat{W}^{(I)}(t) \\ &- \mathcal{P}(t)\mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(t) \int_{t_0}^t d\tau \mathcal{S}(t, \tau)\mathcal{Q}(\tau)\mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(\tau)\mathcal{P}(\tau)\hat{W}^{(I)}(\tau) . \end{aligned} \quad (3.7)$$

Dieser Ausdruck entspricht der Nakajima–Zwanzig–Gleichung [24], wenn in dieser der Anteil von möglichen Anfangskorrelationen nicht berücksichtigt wird.

Bevor wir im folgenden die Bewegungsgleichungen für  $\hat{\rho}^{(I)}(t)$  und  $\hat{r}^{(I)}(t)$ , die sich direkt aus Gl. (3.7) durch entsprechende Spurbildungen ergeben, aufstellen werden, führen wir noch einige im weiteren Verlauf nützliche abkürzende Schreibweisen ein, die denen der Gln. (2.23) und (2.26) entsprechen, und zwar im einzelnen

$$\langle \dots \rangle_S(t) = \text{tr}_S \left\{ \dots \hat{\rho}^{(I)}(t) \right\} , \quad (3.8)$$

$$\langle \dots \rangle_R(t) = \text{tr}_R \left\{ \dots \hat{r}^{(I)}(t) \right\} , \quad (3.9)$$

und

$$\Delta \mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(t) = \mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(t) - \langle \mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(t) \rangle_S(t) - \langle \mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(t) \rangle_R(t) . \quad (3.10)$$

Zu beachten ist, daß diese im Unterraum des System  $S$  bzw. der Umgebung  $R$  gebildeten Erwartungswerte zeitabhängig sind. Die Zeitabhängigkeit der Erwartungswerte ist wiederum auf die Zeitabhängigkeit von  $\hat{\rho}^{(I)}(t)$  bzw.  $\hat{r}^{(I)}(t)$  zurückzuführen. Dies ist ein Unterschied zum zeitunabhängigen Projektionsoperator-Formalismus. Unter Verwendung dieser Relationen lassen sich die zu ermittelnden Bewegungsgleichungen folgendermaßen schreiben

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}^{(I)}(t) &= -i \langle \mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(t) \rangle_R(t) \hat{\rho}^{(I)}(t) \\ &- \int_{t_0}^t d\tau \langle \mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(t) \mathcal{S}(t, \tau) \Delta \mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(\tau) \rangle_R(\tau) \hat{\rho}^{(I)}(\tau) , \end{aligned} \quad (3.11)$$

und

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \hat{r}^{(I)}(t) &= -i \langle \mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(t) \rangle_S(t) \hat{r}^{(I)}(t) \\ &- \int_{t_0}^t d\tau \langle \mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(t) \mathcal{S}(t, \tau) \Delta \mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(\tau) \rangle_S(\tau) \hat{r}^{(I)}(\tau) . \end{aligned} \quad (3.12)$$

Diese Gleichungen sind ursprünglich von Willis und Picard aufgestellt worden [35]. Die Definition von  $\Delta \mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(t)$  in Gl. (3.10) deutet bereits auf die Nichtlinearität der beiden Gleichungen in Bezug auf  $\hat{\rho}^{(I)}$  und  $\hat{r}^{(I)}$  hin. Diese Art der Nichtlinearität rührt dabei von der Verwendung eines Projektionsoperators her, der von beiden reduzierten statistischen Operatoren in nichtlinearer Form abhängt.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß die Lösung dieses Systems gekoppelter Bewegungsgleichungen zu einem Ausdruck für den reduzierten statistischen Operator  $\hat{\rho}^{(I)}$  des relevanten Systems führt, der äquivalent zu demjenigen ist, den wir durch Lösen der exakten Gl. (2.19) erhalten würde — natürlich unter der Voraussetzung identischer Anfangsbedingungen. D. h. also, daß sowohl Gl. (2.19) auf der einen Seite als auch Gl. (3.11) zusammen mit Gl. (3.12) auf der anderen Seite exakte Lösungen der Liouville-von-Neumann-Gleichung darstellen. Sobald allerdings Näherungen gemacht werden, kann dies erhebliche Unterschiede für den reduzierten statistischen Operator  $\hat{\rho}^{(I)}$  bewirken. Dies ist z. B. bereits in Abschnitt 2.3 bei der zweiten Born'schen Näherung aufgetreten, wo  $\mathcal{S} = 1$  gesetzt wird und dies den Übergang von Gl. (2.19) zu Gl. (2.24) ausmacht. Im nächsten Abschnitt werden wir Bewegungsgleichungen ableiten, die gerade auf Näherungen solcher Art zurückzuführen sind.

### 3.1.1 Näherungen

Bevor wir die zeitabhängige Projektionsoperator–Methode zur Herleitung der Nichtlinearen Quanten–Master–Gleichung anwenden werden, betrachten wir zunächst einige generelle Näherungen bzgl. des Systems der gekoppelten Gln. (3.11) und (3.12), wobei diese durchgeführten Näherungen als Referenzen für spätere Rechnungen dienen werden.

Wenn wir in den Gln. (3.11) und (3.12) die Zeitintegrale auf der rechten Seite vernachlässigen würden, blieben nur solche Terme übrig, bei denen statt der Operatoren der System–Reservoir–Wechselwirkung ihre Erwartungswerte auftreten. Die Kopplung zwischen relevantem System und Umgebung wirkt also in dieser Form allein über solche sogenannten *Mean–Field–*Terme

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}^{(I)}(t) &= -i\langle\mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(t)\rangle_R(t)\hat{\rho}^{(I)}(t) , \\ \frac{\partial}{\partial t}\hat{r}^{(I)}(t) &= -i\langle\mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(t)\rangle_S(t)\hat{r}^{(I)}(t) .\end{aligned}\quad (3.13)$$

Da diese beiden Gleichungen über gerade diese *Mean–Field–*Ausdrücke miteinander gekoppelt sind, entspricht Gl. (3.13) den Bewegungsgleichungen in der *Self–Consistent–Field–Approximation* (SCFA).

Wir verfolgen diesen Weg aber nicht weiter, sondern wollen die Qualität einer Näherung überprüfen, die analog zum Übergang von Gl. (2.19) zu Gl. (2.22) ist. Im Sinne der zweiten Born’schen Näherung setzen wir als erstes in Gl. (3.11)  $\mathcal{S}(t, \tau)$  identisch 1

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}^{(I)}(t) &= -i\langle\mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(t)\rangle_R(t)\hat{\rho}^{(I)}(t) \\ &- \int_{t_0}^t d\tau \langle\mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(t)\Delta\mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(\tau)\rangle_R(\tau)\hat{\rho}^{(I)}(\tau) .\end{aligned}\quad (3.14)$$

Dieser Schritt hat jetzt einen zweiten Anteil, der zur Bewegungsgleichung für  $\hat{\rho}^{(I)}$  beiträgt, zur Folge. Der erste Term gibt den Einfluß des Reservoirs auf das relevante System über den *Mean–Field–*Term der System–Reservoir–Wechselwirkung wieder. Die Auswirkung von Reservoirfluktuationen auf das relevante System ist dagegen im zweiten Term impliziert. Ein bedeutender Unterschied von Gl. (3.14) gegenüber Gl. (2.22) ist die Tatsache, daß die Bildung der Erwartungswerte im Reservoir–Raum selbst eine Zeitabhängigkeit aufweist, da der reduzierte statistischen Operator des Reservoirs zeitabhängig ist. Hierauf ist bereits im Anschluß an die Definitionen Gln. (3.8) und (3.9) hingewiesen worden. Außerdem werden im Ausdruck  $\Delta\mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(\tau)$  (siehe Gl. (3.10)) im zweiten Term die Erwartungswerte im System– und im Reservoir–Raum vom eigentlichen Operator subtrahiert statt nur seines Erwartungswertes im Reservoir–Raum (siehe Gl. (2.26)).

In einem weiteren Näherungsschritt wollen wir annehmen, daß Fluktuationen im relevanten System keine Auswirkung auf die Reservoirdynamik besitzen. Daher vernachlässigen wir das gesamte Integral auf der rechten Seite von Gl. (3.12)

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{r}^{(I)}(t) = -i\langle\mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(t)\rangle_S(t)\hat{r}^{(I)}(t) .\quad (3.15)$$

Im Gegensatz zur Standard-Quanten-Master-Gleichung wird also das zeitabhängige Verhalten des reduzierten statistischen Operator des Reservoirs berücksichtigt und durch die obige Bewegungsgleichung beschrieben. Da in den Ausdruck in spitzen Klammern von Gl. (3.15)  $\hat{\rho}^{(I)}(t)$  eingeht, sind die Gln. (3.14) und (3.15) gekoppelte Bewegungsgleichungen. Die Einfachheit von Gl. (3.15) erlaubt es, diese Gleichung nach dem reduzierten statistischen Operator des relevanten Systems aufzulösen. Die Anfangsbedingung, die erforderlich ist, um das Gleichungssystem bestehend aus Gln. (3.14) und (3.15) lösen zu können, soll hier als ein unkorrelierter Zustand von  $S$  und  $R$  angesetzt werden, der im einzelnen

$$\hat{W}^{(I)}(t_0) = \hat{\rho}^{(I)}(t_0)\hat{r}^{(I)}(t_0) , \quad (3.16)$$

lautet, d. h.  $\mathcal{P}(t_0)\hat{W}^{(I)}(t_0) = \hat{W}^{(I)}(t_0)$ .

Wenn wir uns Gl. (3.14), die den reduzierten statistischen Operator des relevanten Systems bestimmt, genauer ansehen, stellen wir zwei grundlegende Unterschiede zwischen dieser Gleichung und der der Standard-Quanten-Master-Gleichung (2.24) fest. Einerseits ist die rechte Seite von Gl. (3.14) nichtlinear in  $\hat{\rho}^{(I)}$ , weil die Größe  $\Delta\mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(t)$  aus Gl. (3.10) den *Mean-Field*-Term  $\langle\mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(t)\rangle_s(t)$  beinhaltet. Dies ist selbstverständlich ein grundlegender Unterschied zur Standard-Quanten-Master-Gleichung, die eine in  $\hat{\rho}^{(I)}$  lineare Gleichung ist. Andererseits tritt in jedem Erwartungswerte von Gl. (3.14) der zeitabhängige Dichteoperator des Reservoirs auf, in dessen Bewegungsgleichung Gl. (3.15) wiederum die Kopplung zwischen relevantem System und Reservoir als *Mean-Field* wirkt. Gl. (3.14) zusammen mit Gl. (3.15) stellen also eine Verbesserung der SCFA (siehe Gl. (3.13)) dar, weil nun der Einfluß von dynamisch-induzierten Korrelationen berücksichtigt wird.

### 3.1.2 Übergang ins Schrödinger-Bild

In Analogie zu Kapitel 2 machen wir einen Ansatz, bei dem der Kopplungs-Hamiltonian  $H_{S-R}$  in Anteile aus System-Raum und Reservoir-Raum faktorisiert (siehe Gl. (1.5)). Außerdem gehen wir von der Wechselwirkungsdarstellung für die Gln. (3.14) und (3.15) zum Schrödinger-Bild über. In völliger Übereinstimmung zur Formulierung in der Wechselwirkungsdarstellung steht der Klammerausdruck  $\langle\ldots\rangle_s(t)$  als abkürzende Schreibweise für den Ausdruck  $tr_S\{\ldots\hat{\rho}(t)\}$  mit  $\hat{\rho}(t)$  als reduzierten System-Dichteoperator im Schrödinger-Bild. (Und im selben Sinne gilt dies analog für den Dichteoperator des Reservoirs  $\hat{r}(t)$ .) An dieser Stelle sei auch an die Aufspaltung des Zeitentwicklungsoperators  $U_0$  aus Gl. (2.7) in die Anteile  $U_S$  und  $U_R$  erinnert (siehe Gln. (2.9) und (2.10)). Außerdem stellen wir den Reservoir-Anteil in der Bewegungsgleichung für  $\hat{\rho}$  mit Hilfe der Korrelationsfunktion

$$C_{uv}(t, \tau) = \langle\Delta\Phi_u(t, \tau)\Delta\Phi_v(\tau)\rangle_R(\tau) \quad (3.17)$$

dar, wobei gilt

$$\Delta\Phi_u(t, \tau) = U_R^\dagger(t, \tau)\Phi_u U_R(t, \tau) - \langle U_R^\dagger(t, \tau)\Phi_u U_R(t, \tau)\rangle_R(\tau) \quad (3.18)$$

und

$$\Delta\Phi_v(\tau) = \Delta\Phi_v(\tau, \tau) . \quad (3.19)$$

Mit Hilfe dieser eingeführten Abkürzungen lassen sich die Bewegungsgleichungen für  $\hat{\rho}(t)$  und  $\hat{r}(t)$  im Schrödinger–Bild, wie folgt, schreiben

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}(t) = & -\frac{i}{\hbar}\left[H_S + \sum_u \langle\Phi_u\rangle_R(t)K_u, \hat{\rho}(t)\right]_- \\ & -\frac{1}{\hbar^2}\sum_{uv}\int_{t_0}^t d\tau\left\{C_{uv}(t, \tau)\left[K_u, U_S(t, \tau)(K_v - \langle K_v\rangle_S(\tau))\hat{\rho}(\tau)U_S^\dagger(t, \tau)\right]_- \right. \\ & \left. -C_{uv}^*(t, \tau)\left[K_u, U_S(t, \tau)\hat{\rho}(\tau)(K_v - \langle K_v\rangle_S(\tau))U_S^\dagger(t, \tau)\right]_- \right\} , \end{aligned} \quad (3.20)$$

und

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{r}(t) = -\frac{i}{\hbar}\left[H_R + \sum_u \langle K_u\rangle_S(t)\Phi_u, \hat{r}(t)\right]_- . \quad (3.21)$$

In Gl. (3.20) treten dabei Terme proportional zum *Mean–Field*–Term  $\langle K_v\rangle_S(\tau)$  des System–Anteils der Kopplung auf, die es innerhalb eines zeitunabhängigen Formalismus’ nicht gibt. In der Definition dieser Terme wirkt dabei der reduzierte statistische Operator des relevanten Systems (siehe Gl. (3.8)). Daher ist die Bewegungsgleichung (3.20) für  $\hat{\rho}$  nichtlinear.

Um im weiteren auch auf eine etwas andere Darstellung zurückgreifen zu können, schreiben wir die Korrelationsfunktion aus Gl. (3.17) zudem ohne die Verwendung der in den Gln. (3.18) und (3.19) definierten Abkürzungen auf

$$C_{uv}(t, \tau) = \langle\Phi_u(t, \tau)\Phi_v\rangle_R(\tau) - \langle\Phi_u(t, \tau)\rangle_R(\tau)\langle\Phi_v\rangle_R(\tau) , \quad (3.22)$$

wobei

$$\Phi_u(t, \tau) = U_R^\dagger(t, \tau)\Phi_u U_R(t, \tau) . \quad (3.23)$$

In Gl. (3.22) steht  $\hat{r}(\tau)$ , während in der Korrelationsfunktion der Standard–Quanten–Master–Gleichung an dieser Stelle  $\hat{r}_{eq}$  auftauchen würde. Dies ist eine Folge des zeitabhängigen Zugangs, bei dem der zeitunabhängige Dichteoperator des thermischen Gleichgewichts ja gerade durch den zeitabhängigen Dichteoperator, der den Nichtgleichgewichtszustand des Reservoir beschreibt, ersetzt worden ist.

## 3.2 Die Nichtlineare Quanten–Master–Gleichung

Im Rahmen einer weiterführenden Diskussion werden wir dazu übergehen, spezifischere Eigenschaften des Reservoirs und der System–Reservoir–Kopplung vorauszusetzen. Wie lassen uns dabei von der Absicht leiten, eine geschlossene Bewegungsgleichung für den reduzierten Dichteoperator des relevanten Systems herzuleiten. Wie bereits in Kapitel 1 gesagt, ist es im Rahmen von theoretischen Betrachtungen zu offenen Molekularsystemen üblich, das Reservoir durch voneinander unabhängige harmonische Oszillatoren zu beschreiben (siehe Gl. (1.6)). Außerdem hatten wir



dort auch schon erwähnt, daß wir die System–Reservoir–Kopplung linear in den Reservoir–Koordinaten formulieren (siehe Gl. (1.7)).

Nach Gl. (3.21) geht also aufgrund dieser beiden Annahmen in die Bewegungsgleichung für  $\hat{\rho}(t)$  die Summe bestehend aus dem Hamiltonian  $H_R$  für das Reservoir unabhängiger harmonischer Oszillatoren und dem Term  $\sum_u \langle K_u \rangle_S(t) \Phi_u$  ein. Wegen der Eigenschaften von  $H_R$  in Gl. (1.6), der Faktorisierung von  $H_{S-R}$  in Gl. (1.5) und der Linearität von  $\Phi_u$  in den Reservoir–Ortsfreiheitsgraden in Gl. (1.7) läßt sich dieser Ausdruck in Gl. (3.21) als ein Bad harmonischer Oszillatoren beschreiben, deren Verschiebungen aus der jeweiligen Gleichgewichtslagen kohärent getrieben werden. Für solch ein Modell kann die Zeitabhängigkeit des reduzierten statistischen Operators in analytischer Form angegeben werden.  $\hat{r}(t)$  kann dann also als Funktional von  $\hat{\rho}(t)$  ausgedrückt werden.

Um zu einer geschlossenen Gleichung für  $\hat{\rho}(t)$  zu gelangen, müssen wir die Bewegungsgleichung für den reduzierten Reservoir–Dichteoperator Gl. (3.21) lösen. Als Anfangsbedingung wählen wir dabei den Dichteoperator des thermischen Gleichgewichts, d. h.  $\hat{r}(t_0) = \hat{r}_{eq}$  (siehe Gl. (2.4)). Indem wir den Zeitentwicklungsoperator, der Gl. (3.21) löst, in den durch Gl. (2.10) definierten Ausdruck  $U_R$  und einen weiteren, im folgenden noch näher zu bestimmenden Operator  $S$  aufspalten, erhalten wir für  $\hat{r}(t)$

$$\hat{r}(t) = U_R(t, t_0) S(t, t_0) \hat{r}_{eq} S^\dagger(t, t_0) U_R^\dagger(t, t_0) . \quad (3.24)$$

Der eingeführte  $S$ –Operator beschreibt die Dynamik der harmonischen Reservoir–Oszillatoren, die zwar ungekoppelt, aber durch ein zeitabhängiges Feld räumlich verschoben sind. Dieses Feld rührt dabei von der Dynamik des relevanten Systems her. Unter diesen Bedingungen ist es möglich, den  $S$ –Operator analytisch zu bestimmen (siehe Anhang A<sup>1</sup>). Damit ergibt sich für das Reservoir, daß es als Bad verschobener Oszillatoren beschrieben werden kann. Wir erhalten also

$$S(t, t_0) = \exp \left( -i \sum_{\xi} \text{Im} \{ \lambda_{\xi}(t, t_0) \} \right) D \left( \gamma(t, t_0) \right) , \quad (3.25)$$

wobei der gebräuchliche Verschiebungsoperator (siehe z. B. [36])

$$D(f) = \exp \left( \sum_{\xi} f_{\xi} c_{\xi}^{\dagger} - h.c. \right) \quad (3.26)$$

benutzt worden ist (bzgl.  $c_{\xi}$  siehe Gl. (1.6)). Darüberhinaus haben wir folgenden Ausdruck eingeführt

$$\gamma_{\xi}(t, t_0) = -i \sum_u \int_{t_0}^t d\tau e^{i\omega_{\xi}(\tau-t_0)} k_{\xi}(u) \langle K_u \rangle_S(\tau) . \quad (3.27)$$

Durch Angabe von  $S(t, t_0)$  ist der statistische Operator des Reservoirs  $\hat{r}(t)$  vollständig bestimmt. Wir benutzen den resultierenden Ausdruck, um den Erwartungswert von

---

<sup>1</sup> Dort wird auch die Größe  $\lambda_{\xi}$  definiert.

$\Phi_u$  (siehe Gl. (1.7)) und die Korrelationsfunktion  $C_{uv}(t, \tau)$  in Gl. (3.22) zu berechnen. Die Korrelationsfunktion schreiben wir dabei in folgender Form

$$C_{uv}(t, \tau) = \tilde{C}_{uv}(t, \tau) - \langle \Phi_u(t, \tau) \rangle_R(\tau) \langle \Phi_v \rangle_R(\tau), \quad (3.28)$$

wobei die Abkürzung  $\tilde{C}_{uv}$  für den nicht-faktoriisierten Anteil eingeführt worden ist. Nun sind wir in der Lage, die zwei unterschiedlichen Anteile, die in der Korrelationsfunktion auftreten, zu ermitteln und somit dann auch eine nichtlineare geschlossene Bewegungsgleichung für  $\hat{\rho}$  anzugeben. Dieser Gleichung für  $\hat{\rho}$  werden wir die Bezeichnung *Nichtlineare Quanten–Master–Gleichung* geben.

### 3.2.1 Der Self–Consistent–Field–Anteil

Um den *Self–Consistent–Field* (SCF)–Anteil, d. h. den *Mean–Field*–Term in Klammern an erster Stelle von Gl. (3.20) zu erhalten,<sup>2</sup> müssen wir zunächst  $\langle \Phi_u \rangle_R(t)$  ermitteln. Wir werden aber direkt den allgemeineren Ausdruck  $\langle \Phi_u(t, \tau) \rangle_R(\tau)$  bestimmen, da für die Berechnung der Korrelationsfunktion (3.28) diese erweiterte Größe

$$\begin{aligned} & \langle \Phi_u(t, \tau) \rangle_R(\tau) \\ &= tr_R \left\{ S^\dagger(\tau, t_0) U_R^\dagger(t, t_0) \Phi_u U_R(t, t_0) S(\tau, t_0) \hat{r}_{eq} \right\} \end{aligned} \quad (3.29)$$

von Interesse ist und nach seiner Kenntnis, wir sofort  $\langle \Phi_u \rangle_R(t)$  angeben können, indem wir  $t$  identisch  $\tau$  setzen.

Die Anwendung von  $U_R$  auf  $\Phi_u$  hat trivialerweise einen mit der entsprechenden Oszillator–Moden–Frequenz oszillierenden Anteil zur Folge. Der  $S$ –Operator dagegen bewirkt eine Verschiebung des Oszillator–Operators, so daß wir also

$$\begin{aligned} & \langle \Phi_u(t, \tau) \rangle_R(\tau) \\ &= \hbar tr_R \left\{ \sum_{\xi} k_{\xi}(u) \left( [c_{\xi} + \gamma_{\xi}(\tau, t_0)] e^{-i\omega_{\xi}(t-t_0)} + [c_{\xi}^\dagger + \gamma_{\xi}^*(\tau, t_0)] e^{i\omega_{\xi}(t-t_0)} \right) \hat{r}_{eq} \right\} \\ &= \hbar \sum_{\xi} k_{\xi}(u) \left( \gamma_{\xi}(\tau, t_0) e^{-i\omega_{\xi}(t-t_0)} + c.c. \right) \end{aligned} \quad (3.30)$$

erhalten. Die letzte Umformung ist dabei in der Eigenschaft  $tr_R \{ c_{\xi} \hat{r}_{eq} \} = 0$  des harmonischen Oszillators begründet.

Der SCF–Anteil an der gesamten Bewegungsgleichung für den reduzierten statistischen Operator des relevanten Systems lautet somit (beachte die Definition von  $\gamma_{\xi}(t, t_0)$  in Gl. (3.27))

$$\begin{aligned} & \left( \frac{\partial \hat{\rho}(t)}{\partial t} \right)_{SCF} = \hat{\mathcal{R}}[\hat{\rho}]_{SCF}(t) \\ &= - \sum_{uv} \sum_{\xi} \int_{t_0}^t d\tau \left( e^{-i\omega_{\xi}(t-\tau)} - c.c. \right) k_{\xi}(u) k_{\xi}(v) \langle K_u \rangle_S(\tau) \left[ K_v, \hat{\rho}(t) \right]_{-}. \end{aligned} \quad (3.31)$$

<sup>2</sup> Siehe Bemerkung zu Beginn von Abschnitt 3.1.1.

Indem wir die Spektraldichte  $J_{uv}(\omega) = \sum_{\xi} k_{\xi}(u)k_{\xi}(v)\delta(\omega - \omega_{\xi})$  (siehe Gl. (1.13)) benutzen, können wir auch schreiben

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{R}}[\hat{\rho}]_{SCF}(t) = & - \sum_{uv} \int_{t_0}^t d\tau \int d\omega e^{-i\omega(t-\tau)} \\ & (J_{uv}(\omega) - J_{uv}(-\omega)) \langle K_u \rangle_S(\tau) [K_v, \hat{\rho}(t)]_- . \end{aligned} \quad (3.32)$$

Da die Klammerausdrücke  $\langle \dots \rangle_S(t)$  gemäß  $tr_S\{\dots\hat{\rho}(t)\}$  definiert worden sind, ist dieser SCF–Anteil also nichtlinear bzgl. des reduzierten statistischen Operators des relevanten Systems, d. h. es besteht eine nichtlineare funktionale Abhängigkeit der Größe  $\mathcal{R}[\hat{\rho}]_{SCF}(t)$  von  $\hat{\rho}$ .

### 3.2.2 Beiträge von Fluktuationen

Nun gehen wir dazu über, jene Teile von Gl. (3.20) zu berechnen, die auf Reservoirfluktuationen zurückgehen, d. h. die Integralterme auf der rechten Seite von Gl. (3.20) sollen genauer studiert werden. Um den ersten Teil von Gl. (3.28), also  $\tilde{C}_{nm}(t, \tau)$ , zu erhalten, müssen wir den folgenden Ausdruck ermitteln

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{uv}(t, \tau) = & tr_R \left\{ S^{\dagger}(\tau, t_0) U_R^{\dagger}(t, t_0) \Phi_u U_R(t, t_0) S(\tau, t_0) \right. \\ & \left. S^{\dagger}(\tau, t_0) U_R^{\dagger}(\tau, t_0) \Phi_v U_R(\tau, t_0) S(\tau, t_0) \hat{r}_{eq} \right\} . \end{aligned} \quad (3.33)$$

Unser Augenmerk gilt dabei den beiden Summationen über die Oszillator–Moden. Wir schreiben Gl. (3.33) in folgender Form

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{uv}(t, \tau) = & \hbar^2 tr_R \left\{ S^{\dagger}(\tau, t_0) \left( \sum_{\xi_1} k_{\xi_1}(u) (c_{\xi_1} e^{-i\omega_{\xi_1}(t-t_0)} + h.c.) \times S(\tau, t_0) S^{\dagger}(\tau, t_0) \right. \right. \\ & \times \sum_{\xi_2 \neq \xi_1} k_{\xi_2}(v) (c_{\xi_2} e^{-i\omega_{\xi_2}(\tau-t_0)} + h.c.) \\ & \left. \left. + \sum_{\xi} k_{\xi}(u) (c_{\xi} e^{-i\omega_{\xi}(t-t_0)} + h.c.) \right. \right. \\ & \left. \left. \times S(\tau, t_0) S^{\dagger}(\tau, t_0) \times k_{\xi}(v) (c_{\xi} e^{-i\omega_{\xi}(\tau-t_0)} + h.c.) \right) \times S(\tau, t_0) \hat{r}_{eq} \right\} . \end{aligned} \quad (3.34)$$

Die Wirkung der jeweiligen  $S$ –Operatoren kann wie im vorgehenden Abschnitt berücksichtigt werden. Es ist dann im weiteren Verlauf relativ einfach, die Spurbildung auszuführen. Im ersten Teil, wo  $\xi_2 \neq \xi_1$  gilt, fallen die Beiträge der Oszillator–Operatoren weg, wohingegen im zweiten Teil die thermische Verteilung

$$tr_R \left\{ c_{\xi}^{\dagger} c_{\xi} \hat{r}_{eq} \right\} = n(\omega_{\xi}) \quad (3.35)$$

für die  $\xi$ -te Oszillator–Mode eingeführt werden kann. Wenn wir also alle Terme aufsummieren, erhalten wir

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{uv}(t, \tau) = & \hbar^2 \sum_{\xi} k_{\xi}(u) k_{\xi}(v) \\ & \left( (1 + n(\omega_{\xi})) e^{-i\omega_{\xi}(t-\tau)} + n(\omega_{\xi}) e^{i\omega_{\xi}(t-\tau)} \right) + \langle \Phi_u(t, \tau) \rangle_R(\tau) \langle \Phi_v \rangle_R(\tau) . \end{aligned} \quad (3.36)$$

Offensichtlich ist in Gl. (3.36) gerade der faktorisierte Anteil von Gl. (3.28) enthalten, weshalb sich die gesamte Korrelationfunktion Gl. (3.17), wie folgt, zusammenfassen läßt

$$C_{uv}(t, \tau) = \hbar^2 \sum_{\xi} k_{\xi}(u) k_{\xi}(v) \left( (1 + n(\omega_{\xi})) e^{-i\omega_{\xi}(t-\tau)} + n(\omega_{\xi}) e^{i\omega_{\xi}(t-\tau)} \right). \quad (3.37)$$

Die Zeitabhängigkeit dieses Ausdruck ist also ausschließlich in Gleichgewichtsfluktuationen des Reservoirs begründet. Irgendwelche Nichtgleichgewichts–Beiträge sind nicht vorhanden.

Als nächstes unterteilen wir den Kommutator des Integralterms in Gl. (3.20) in einen zu  $K_v$  proportionalen Anteil und einen Anteil, in dem  $\langle K_v \rangle_s(\tau)$  auftritt. In der Standard–Quanten–Master–Gleichung erscheint nur dieser erste Anteil, der dann auch die *Gleichgewichts*–Korrelationfunktion (3.37) aufweist. Und analog zur Standard–Quanten–Master–Gleichung beschreibt dieser Beitrag den Einfluß des Reservoirs über thermische Gleichgewichtsfluktuationen. Daher bezeichnen wir diesen Anteil als  $\hat{\mathcal{R}}[\hat{\rho}]_{eq}(t)$  und schreiben ihn mit Hilfe der Spektralfunktion Gl. (1.13)

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{R}}[\hat{\rho}]_{eq}(t) = & - \sum_{uv} \int_{t_0}^t d\tau \\ & \left\{ \int d\omega e^{-i\omega(t-\tau)} (1 + n(\omega)) (J_{uv}(\omega) - J_{uv}(-\omega)) [K_u, U_S(t, \tau) \hat{\rho}(\tau) K_v U_S^\dagger(t, \tau)]_- \right. \\ & \left. - \int d\omega e^{-i\omega(t-\tau)} n(\omega) (J_{uv}(\omega) - J_{uv}(-\omega)) [K_u, U_S(t, \tau) K_v \hat{\rho}(\tau) U_S^\dagger(t, \tau)]_- \right\}. \quad (3.38) \end{aligned}$$

Wie man sofort sieht, ist  $\hat{\mathcal{R}}[\hat{\rho}]_{eq}(t)$  linear in  $\hat{\rho}$ .

Entsprechend der obigen Unterteilung gibt es in Gl. (3.20) noch einen Term der proportional zu  $\langle K_n \rangle_s(\tau)$  ist

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{R}}[\hat{\rho}]_{nonl}(t) = & \sum_{uv} \int_{t_0}^t d\tau \int d\omega e^{-i\omega(t-\tau)} (J_{uv}(\omega) - J_{uv}(-\omega)) \\ & \langle K_v \rangle_s(\tau) [K_u, U_S(t, \tau) \hat{\rho}(\tau) U_S^\dagger(t, \tau)]_- . \quad (3.39) \end{aligned}$$

Da  $\langle K_v \rangle_s(\tau)$  den Größe  $\hat{\rho}$  enthält, weist  $\hat{\mathcal{R}}[\hat{\rho}]_{nonl}(t)$  eine nichtlineare Abhängigkeit von  $\hat{\rho}$  auf.

### 3.2.3 Die vollständige Nichtlineare Quanten–Master–Gleichung

Wir sind nun in der Lage, die vollständige und geschlossene Bewegungsgleichung für  $\hat{\rho}$ , d. h. die *Nichtlineare Quanten–Master–Gleichung*, anzugeben

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) = -\frac{i}{\hbar} [H_S, \hat{\rho}(t)]_- + \hat{\mathcal{R}}[\hat{\rho}]_{SCF}(t) + \hat{\mathcal{R}}[\hat{\rho}]_{eq}(t) + \hat{\mathcal{R}}[\hat{\rho}]_{nonl}(t). \quad (3.40)$$

Die Gültigkeit der Beziehung  $\text{tr}_S\{\hat{\rho}\} = 1$ , d. h. die Erhaltung der Gesamtwahrscheinlichkeit, kann auf einfache Weise nachgewiesen werden. Wenn wir den SCF-Anteil Gl. (3.32) mit dem nichtlinearen Beitrag Gl. (3.39) vergleichen, erhalten wir

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{R}}[\hat{\rho}]_{SCF}(t) + \hat{\mathcal{R}}[\hat{\rho}]_{nonl}(t) = & - \sum_{uv} \int_{t_0}^t d\tau \int d\omega e^{-i\omega(t-\tau)} (J_{uv}(\omega) - J_{uv}(-\omega)) \\ & \langle K_u \rangle_S(\tau) [K_v, \hat{\rho}(t) - U_S(t, \tau) \hat{\rho}(\tau) U_S^\dagger(t, \tau)]_- . \end{aligned} \quad (3.41)$$

Anhand dieser Gleichung können wir eine teilweise Kompensation des SCF-Anteils und des nichtlinearen Beitrags ausmachen. Falls wir insbesondere die Retardierung von  $\hat{\rho}$  im Sinne der Markov-Näherung vernachlässigen, heben sich beide Terme gegenseitig weg.

Diese eventuelle Kompensation des SCF-Anteils ist möglich, da — wie wir in in Gl. (3.21) gesehen haben — die Abweichungen vom statistischen Operator des thermischen Gleichgewichts  $\hat{r}_{eq}$  (siehe Gl. (2.4)) kohärent getriebene Verschiebungen sind, und daher  $\hat{r}(t)$  kein zeitabhängiger gemischter Zustand ist. Auf diese Weise lässt sich die Korrelationsfunktion von Gl. (3.37) durch reine Gleichgewichts-Korrelationsfunktionen darstellen. Die Gleichgewichts-Fluktuationen sind am Anfang der betrachteten Zeitentwicklung aufgrund der vollzogenen Faktorisierung der Anfangsbedingung für den gesamten statistischen Operator vorhanden. Dies ist eine Folge der Definition der Reservoir-Korrelationfunktion (siehe Gl. (3.28)), bei der die faktorisierten Anteile entfernt worden sind. Daher tragen diejenigen Terme, die von Fluktuationen des Reservoir-Gleichgewichtszustand herrühren, und die nichtlinearen Terme unabhängig voneinander zur Nichtlinearen Quanten-Master-Gleichung bei.

### 3.3 Nichtlineare Dichtematrix-Gleichungen

Wir werden nun für das in Kapitel 1 eingeführte allgemeine Modellsystem (siehe Gl. (1.8)) zeigen, wie die Nichtlineare Quanten-Master-Gleichung zur der Beschreibung von Teilchentransfer in molekularen Systemen herangezogen werden kann. Es sollen allerdings nur die allgemeinen Dichtematrix-Gleichungen dargestellt werden und nicht etwa numerische Rechnungen ausgeführt werden.

Indem wir die Zustandsdarstellung des relevanten Systems, die durch die Gesamtheit der in Abschnitt 1.2 eingeführten Zustände  $|\alpha\rangle$  (siehe Gl. (1.9)) definiert wird, heranziehen, können wir zur Dichtematrix übergehen

$$\rho_{\alpha\beta}(t) = \langle \alpha | \hat{\rho}(t) | \beta \rangle . \quad (3.42)$$

Die zugehörigen Bewegungsgleichungen ergeben sich aus Gl. (3.40) durch Bildung der jeweiligen Matricelemente, d. h.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\alpha\beta}(t) = & - \frac{i}{\hbar} \sum_{\gamma} (H_{\alpha\gamma} \rho_{\gamma\beta}(t) - H_{\gamma\beta} \rho_{\alpha\gamma}(t)) \\ & + \langle \alpha | \hat{\mathcal{R}}_{SCF}[\hat{\rho}](t) | \beta \rangle + \langle \alpha | \hat{\mathcal{R}}_{eq}[\hat{\rho}](t) | \beta \rangle + \langle \alpha | \hat{\mathcal{R}}_{nonl}[\hat{\rho}](t) | \beta \rangle . \end{aligned} \quad (3.43)$$

Die Zustandsdarstellung für die letzten drei Beiträge lautet

$$\begin{aligned} \langle \alpha | \hat{\mathcal{R}}_{SCF}[\hat{\rho}](t) | \beta \rangle &= \sum_{\gamma \delta \varepsilon} \int_0^{t-t_0} d\tau \rho_{\gamma \delta}(t-\tau) \\ &\quad \left\{ \left( \gamma_{\delta \gamma \alpha \varepsilon}(\tau) - \gamma_{\delta \gamma \alpha \varepsilon}(-\tau) \right) \rho_{\varepsilon \beta}(t) \right. \\ &\quad \left. - \left( \gamma_{\delta \gamma \varepsilon \beta}(\tau) - \gamma_{\delta \gamma \varepsilon \beta}(-\tau) \right) \rho_{\alpha \varepsilon}(t) \right\}, \end{aligned} \quad (3.44)$$

$$\begin{aligned} \langle \alpha | \hat{\mathcal{R}}_{eq}[\hat{\rho}](t) | \beta \rangle &= \sum_{\gamma \delta \varepsilon \zeta} \int_0^{t-t_0} d\tau \rho_{\gamma \delta}(t-\tau) \\ &\quad \left\{ U_{\alpha \varepsilon}(\tau) U_{\delta \zeta}^*(\tau) \gamma_{\zeta \beta \varepsilon \gamma}(-\tau) + U_{\varepsilon \gamma}(\tau) U_{\zeta \beta}^*(\tau) \gamma_{\alpha \varepsilon \delta \zeta}(\tau) \right. \\ &\quad \left. - U_{\varepsilon \zeta}(\tau) U_{\delta \beta}^*(\tau) \gamma_{\alpha \varepsilon \gamma \delta}(-\tau) - U_{\alpha \gamma}(\tau) U_{\zeta \varepsilon}^*(\tau) \gamma_{\varepsilon \beta \delta \zeta}(\tau) \right\} \end{aligned} \quad (3.45)$$

und

$$\begin{aligned} \langle \alpha | \hat{\mathcal{R}}_{nonl}[\hat{\rho}](t) | \beta \rangle &= - \sum_{\gamma \delta \varepsilon \zeta \eta} \int_0^{t-t_0} d\tau \rho_{\delta \gamma}(t-\tau) \\ &\quad \left\{ \left( \gamma_{\gamma \delta \alpha \varepsilon}(\tau) - \gamma_{\gamma \delta \alpha \varepsilon}(-\tau) \right) U_{\varepsilon \zeta}(\tau) U_{\eta \beta}^*(\tau) \rho_{\zeta \eta}(t-\tau) \right. \\ &\quad \left. - \left( \gamma_{\gamma \delta \varepsilon \beta}(\tau) - \gamma_{\gamma \delta \varepsilon \beta}(-\tau) \right) U_{\alpha \zeta}(\tau) U_{\eta \varepsilon}^*(\tau) \rho_{\zeta \eta}(t-\tau) \right\}. \end{aligned} \quad (3.46)$$

Bei der Formulierung der gerade angeführten Gleichungen haben wir einige abkürzende Schreibweisen benutzt. So bezeichnet

$$U_{\alpha \beta}(t) = \langle \alpha | U_S(t) | \beta \rangle \quad (3.47)$$

die Matrixelemente des Zeitentwicklungsoperators  $U_S$ . Weiterhin haben wir benutzt (siehe auch Gl. (1.14))

$$\gamma_{\alpha \beta \gamma \delta}(t) = \int d\omega e^{i\omega t} \left( 1 + n(\omega) \right) \left( J_{\alpha \beta \gamma \delta}(\omega) - J_{\alpha \beta \gamma \delta}(-\omega) \right). \quad (3.48)$$

Aufgrund der Relation  $1 + n(\omega) = -n(-\omega)$  bedeutet der Wechsel vom Zeitargument  $t$  hin zum Zeitargument  $-t$ , daß der Faktor  $1 + n(\omega)$  in  $\gamma$  durch  $n(\omega)$  ersetzt wird.

Die Matrixelemente  $U_S$  vereinfachen sich zu  $\exp(i\omega_{\alpha \beta} t)$ , wenn die Zustandskopplung  $V_{\alpha \beta}$  vernachlässigt wird. Die Übergangsfrequenzen sind durch die in Anschluß von Gl. (1.10) eingeführten Energien definiert als  $\omega_{\alpha \beta} = (E_\alpha - E_\beta)/\hbar$ . Andernfalls ist es notwendig, die Eigenwerte und Eigenzustände des System–Hamiltonians  $H_S$  aus Gl. (1.11) zu bestimmen. Wir benennen diese Eigenwerte und Eigenzustände  $\mathcal{E}_\phi$  bzw.  $|\phi\rangle$ . Damit ist folgende Darstellung möglich

$$U_{\alpha \beta}(t) = \sum_{\phi} \langle \alpha | \phi \rangle e^{-i\mathcal{E}_\phi t/\hbar} \langle \phi | \beta \rangle. \quad (3.49)$$

Die angegebene Zustandsdarstellung der Nichtlinearen Quanten–Master–Gleichung (3.43) kann als ein geeigneter Ausgangspunkt für numerische Berechnungen dienen.

## Kapitel 4

# Lindblad–Typ der Dissipation und die temperaturabhängige Monte–Carlo–Wellenfunktions–Propagation

In Kapitel 3 haben wir eine Erweiterung der Standard–Quanten–Master–Gleichung, die wiederum in Kapitel 2 dargestellt worden ist, zur Nichtlinearen Quanten–Master–Gleichung hergeleitet. Im Unterschied dazu soll an dieser Stelle eine alternative Methode zur Beschreibung der Zeitentwicklung eines an ein Reservoir gekoppeltes relevantes System vorgestellt werden. Das in diesem Kapitel zu bearbeitende Verfahren der *Monte–Carlo–Wellenfunktions–Methode* ist ein Teil der sogenannten *Quanten–Trajektorien–Techniken*. Diese sind in den letzten Jahren in der Literatur entwickelt worden, um die Generierung einer stochastischen Einzelsystem–Dynamik und der dazugehörigen Ensemble–Dynamik im Einklang mit der Standard–Quanten–Master–Gleichung zu ermöglichen [37, 38]. Aber auch für numerische Berechnungen von dissipativen Systemen, deren Behandlung im Rahmen der herkömmlichen Dichtematrix–Theorie aufgrund des nötigen numerischen Aufwands sehr zeitintensiv oder nicht durchführbar sind, sind diese Techniken geeignet [39, 40]. Bisherige Anwendungen beziehen sich bislang vor allem auf den Bereich der Quantenoptik [41, 42, 43]. Dabei ist z. B. an die quantenmechanische Behandlung der Laser–Kühlung gedacht [37, 38, 44, 45]. Außerdem ist man in der Lage, die Dynamik von Einzel–Atomen in einer Cavity zu beobachten. Aber auch für die Bearbeitung von Einzel–Molekül–spektroskopischen Untersuchungen [46, 47, 48] erscheint diese Methode angebracht. Dagegen existiert nur ein geringer Umfang an Arbeiten, die die Anwendung von stochastischen Wellenfunktions–Methoden auf molekulare Systeme betreffen [39, 40, 49].

Der folgende entscheidende Gedanke ist allen verschiedenen Methoden gemein, die bislang im Rahmen der Quanten–Trajektorien–Techniken entwickelt worden sind: Der statistische Operator des relevanten Systems wird nicht mit Hilfe der Spur–



bildung über die Freiheitsgrade der Umgebung gebildet,<sup>1</sup> was dazu führen würde, daß der Zustand des relevanten Systems nicht mehr als ein reiner Zustand verstanden werden kann. Vielmehr greift man auf eine statistische Beschreibung eines Ensembles identischer Systeme zurück. Es stellt sich dabei als zentrale Frage, welchen Gesetzmäßigkeiten dieses Ensemble im zeitlichen Verlauf unterliegt. Die Behandlung des relevanten Systems geschieht mit Hilfe von Wellenfunktionen. Die in diesem Zusammenhang scheinbare Unvereinbarkeit zwischen dem Wellenfunktions–Ansatz und der Irreversibilität von dissipativen Reaktionen wird dabei durch stochastische Prozesse bei der Propagation der Wellenfunktionen aufgehoben [37].

In den späten achtziger Jahren wurde es möglich, Experimente zur Wechselwirkung einzelner Atome mit dem Strahlungsfeld durchzuführen. Diese Messungen unterstrichen die Wichtigkeit von *Quantensprüngen*, d. h. elektronischen Übergängen, die unmittelbar auf der Zeitskala des jeweiligen Experiments erfolgen. Solche Übergänge werden durch die Kopplung der atomaren elektronischen Niveaus an das Reservoir der Strahlungsfeld–Moden verursacht. Die Quanten–Trajektorien–Methoden sind als theoretisches Rüstzeug eingeführt worden, um gerade solch ein Verhalten eines einzelnen offenen Quantensystems zu behandeln [37, 38, 50, 51, 52] (aktueller Review–Artikel siehe auch [41]). Die allgemeine Herangehensweise an die damit zusammenhängende Dynamik des relevanten Systems ist die Annahme, die Kopplung an die Umgebung führe zu Unterbrechungen der kohärenten Bewegung. Die letztere wird durch eine Schrödinger’sche Wellenfunktion beschrieben, wohingegen die Quantensprünge, die die unmittelbaren Abweichungen von der kohärenten Bewegung darstellen, durch zusätzliche Annahmen eingebracht werden müssen. Aber unabhängig von den speziellen Eigenschaften der quantenmechanischen Einzelsystem–Dynamik und ihrer Beschreibung muß das Ensemble–Mittel durch wohl definierte Gleichungen für den damit in Zusammenhang stehenden reduzierten Dichteoperator  $\hat{\rho}(t)$  beschrieben werden. Denn selbstverständlich ist es notwendig, daß im Mittel die Bewegungsgleichung für den reduzierten statistischen Operator (siehe Gl. (2.5)) erfüllt werden.

Man kann auch den Standpunkt vertreten, daß die MCWF–Methode eine im Vergleich zur direkten Integration der Quanten–Master–Gleichung alternative und u. U. effizientere Technik darstellt,  $\hat{\rho}(t)$  zu bestimmen. Da der numerische Aufwand, der erforderlich ist,  $\hat{\rho}(t)$  zeitlich zu propagieren, proportional  $N^2$  ist, wobei  $N$  die Dimension des zugrundeliegenden Zustandsraum sei, scheint der Gebrauch der Quanten–Trajektorien–Techniken bei Problemen sinnvoll, die in großen Zustandsräumen definiert oder durch eine größere Anzahl von Freiheitsgraden gekennzeichnet sind. Weil nämlich bei Quanten–Trajektorien–Techniken der Dichteoperator des relevanten Systems durch Mittelung verschiedener effektiver Wellenfunktionen  $|\Psi_\eta(t)\rangle$  gebildet wird (siehe Gl. (2.6)), ist der numerische Aufwand für die zeitliche Propagation einer effektiven Wellenfunktion nur proportional  $N$ .<sup>2</sup>

Obleich die Quanten–Trajektorien–Techniken und insbesondere die Monte–

<sup>1</sup> Dies macht man bei der Herleitung der Quanten–Master–Gleichung; siehe Gl. (2.12).

<sup>2</sup> Natürlich ist die letztlich resultierende numerische Effizienz essentiell von der Anzahl der Wellenfunktionen abhängig, die erforderlich sind, um eine gute Statistik zu erzielen.



Carlo–Wellenfunktions–Methode in verschiedenen Bereichen der theoretischen Physik verwendet worden sind, ist bereits im ursprünglichen Paper [38] betont worden, daß es bislang nicht klar ist, ob die einzelne Wellenfunktion  $|\Psi_\eta(t)\rangle$  tatsächlich die stochastische Dynamik eines einzelnen Quantensystems beschreibt. Ein Grund für diese Ungewißheit ist die Tatsache, daß die *Lindblad–Form der Dissipation*<sup>3</sup> in ihrer ursprünglichen Version unter Verwendung einer allgemeinen Begründung (Halbgruppen–Argumentation) statt eines mikroskopischen Modells für die Wechselwirkung mit einer bestimmten Umgebung eingeführt worden ist. Deshalb ist auch eine mögliche Temperaturabhängigkeit der *Lindblad–Operatoren*  $L_A^+$  und  $L_A$  nicht berücksichtigt. Dagegen zielen die in diesem Kapitel angestellten Betrachtungen darauf ab, daß dies nicht automatisch so gelten muß.

Im Gegensatz zur Herleitung der MCWF-Methode in der ursprünglichen Version ist die Standard–Bewegungsgleichung für  $\hat{\rho}(t)$ <sup>4</sup> auf einem mikroskopischen Modell für die Kopplung des betrachteten Quantensystems an ein Reservoir begründet und beschreibt Dissipation via thermische Gleichgewichts–Reservoir–Korrelationsfunktionen.<sup>5</sup> Die Standard–Quanten–Master–Gleichung ist im übrigen in der theoretischen Chemischen Physik und der Theoretischen Chemie ein weit verbreiteter Zugang zur Behandlung dissipativer Systeme [5] und ist im Zusammenhang mit der Beschreibung von Sub–Pikosekunden–Phänomenen in Molekülen im letzten Jahrzehnt von Interesse.<sup>6</sup>

Das Konzept der Quantensprünge ist in [37, 38, 51, 52] ausgearbeitet worden und ist bekannt als *Monte–Carlo–Wellenfunktions(MCWF)–Methode*. In diesem Kapitel soll der Nutzen der MCWF–Methode zur Beschreibung von molekularen Systemen in der kondensierten Phase dargestellt werden. Die Idee des sogenannten *Quantum–State–Diffusion–Modells*, das in mancher Hinsicht von der MCWF–Methode abweicht, wurde als erste in [50] vorgestellt. Eine Ableitung, die auf Wahrscheinlichkeitsverteilungen in einem projektiven Hilbert–Raum begründet ist, ist vor kurzem in [56, 57, 58] dargestellt worden. Im Unterschied dazu ist es ein besonderes Anliegen der folgenden Darstellung, den Graben zwischen der Standard–Quanten–Master–Theorie angewendet auf molekulare Systeme auf der einen Seite und der temperaturabhängigen Lindblad–Form der Dissipation und den MCWF–Propagationstechniken für molekulare Freiheitsgrade auf der anderen Seite zu schließen. Eine Grundvoraussetzung dafür ist aber, einen mikroskopisch begründeten Superoperator für die Beschreibung der Dissipation zur Verfügung zu haben. Dieser sollte die Temperatur des Reservoirs berücksichtigen und vom Typ der Lindblad–Form in Gl. (4.1) sein. Wir werden hier dem Vorschlag von [59] folgen, um einen Typ des dissipativen Superoperators abzuleiten, der tatsächlich die Lindblad–Form

---

<sup>3</sup> Die Ausgangsgleichung für alle Quanten–Trajektorien–Techniken ist die sogenannte *Lindblad–Form der Dissipation*. Auf diese werden wir im nächsten Abschnitt eingehen. In dieser Gleichung wirken sogenannte *Lindblad–Operatoren*  $L_A^+$  und  $L_A$  auf den reduzierten statistischen Operator ein (siehe Gl. (4.1)).

<sup>4</sup> Nämlich die Standard–Quanten–Master–Gleichung.

<sup>5</sup> Dazu sei an dieser Stelle an die Ausführungen in den vorangegangenen Kapiteln erinnert; siehe auch [6, 24, 31].

<sup>6</sup> Sogenannte Femtochemie; siehe [53, 54, 55].

besitzt und auch aus einem mikroskopischen Modell für die Kopplung folgt.

## 4.1 Die Monte-Carlo-Wellenfunktions-Methode

Alle Quanten-Trajektorien-Techniken machen Gebrauch von der *Lindblad-Form der Dissipation* [60], welche ursprünglich eingeführt worden ist, um die positive Semi-Definitheit des Dichteoperators zu gewährleisten, d. h.  $\langle \alpha | \hat{\rho}(t) | \alpha \rangle \geq 0$  [61, 62, 63].<sup>7</sup> Der dissipative Anteil der Dichteoperator-Gleichung kann durch einen *Lindblad-Typ* des Superoperators  $\mathcal{R}_L$  abgekürzt werden und wird üblicherweise in der folgenden Form geschrieben

$$-\mathcal{R}_L \hat{\rho}(t) = - \sum_A \left\{ \frac{1}{2} \left( L_A L_A^\dagger, \hat{\rho}(t) \right)_+ - L_A^\dagger \hat{\rho}(t) L_A \right\}. \quad (4.1)$$

Es muß dabei separat angegeben werden, in welcher Weise die *Lindblad-Operatoren*  $L_A^\dagger$  und  $L_A$  wirken und was die Bedeutung der Indizes  $A$  ist. Mit Hilfe diesen Typs der dissipativen Superoperatoren bestimmt man ein Bündel  $N$  verschiedener zeitabhängiger Wellenfunktionen (Zustandsvektoren)  $|\Psi_\eta(t)\rangle$ , die auf übereinstimmende Art und Weise nach bestimmten Regeln erzeugt worden sind. Dann wird der auf eine vorgegebene Anzahl atomarer oder molekularer Freiheitsgrade reduzierte statistische Operator entsprechend der schon in Kapitel 2 angegebenen Gl. (2.6) gebildet

$$\hat{\rho}(t) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{\eta=1}^N \frac{1}{N} |\Psi_\eta(t)\rangle \langle \Psi_\eta(t)|. \quad (4.2)$$

Dabei wird hier angenommen, daß der reduzierte statistische Operator  $\hat{\rho}$  einen gemischten Zustand beschreibt, der aufgebaut ist aus Beiträgen reiner Zustände  $|\Psi_\eta\rangle$ . Allerdings haben wir in Kapitel 2 gesehen, daß  $\hat{\rho}$  das Ergebnis eines Prozesses ist, bei dem eine Reduktion auf die geringe Zahl von Freiheitsgraden des betrachteten Quantensystems stattgefunden hat. Dieses ist durch eine Spurbildung über die Zustände der Umgebung erreicht worden (siehe Gl. (2.5)), d. h. wir haben dort  $\hat{\rho}(t) = \text{tr}_R \{ \hat{W}(t) \}$  gesetzt. Üblicherweise wird der statistische Operator des Gesamtsystems (kleines aktives System plus Umgebung) in der Hinsicht verstanden, daß er einen gemischten Zustand gemäß  $\hat{W}(t) = \sum_n w_n |\Psi_n(t)\rangle \langle \Psi_n(t)|$  beschreibt. Daher ist es eine gesonderte Hypothese, diese Struktur, wie sie in Gl. (4.2) gegeben ist, auf den reduzierten statistischen Operator anzuwenden. Indem man diese Hypothese zugrunde legt, arbeitet man im Rahmen der MCWF-Methode, wobei man sich dabei um Zeitschritte  $\delta t$  fortbewegt (siehe [38]).

Wie schon im vorhergehenden Abschnitt gesagt, ist es unser Ziel, ein mikroskopisch begründetes Modell für die MCWF-Methode zu finden, das für endliche Reservoir-Temperaturen Gültigkeit besitzt. Das wird aber hauptsächlich bedeuten,

---

<sup>7</sup> Ein erster Versuch, eine Verallgemeinerung der stochastischen Wellenfunktions-Methoden auf Quanten-Master-Gleichungen zu erzielen, die nicht von der Lindblad-Form sind, ist z. B. in [64] gegeben.

daß wir einen Superoperator  $\mathcal{R}_L$ <sup>8</sup> für die Lindblad–Form der Dissipation herleiten, der gerade die endliche Reservoir–Temperatur berücksichtigt. Zunächst werden wir jedoch im restlichen Teil dieses Abschnittes die Grundzüge der MCWF–Methode, wie sie in z. B. [37, 38] behandelt worden sind, darstellen.

Wenn man mit  $|\Psi(t)\rangle$  zur Zeit  $t$  startet, bestimmt man die Veränderung dieses Zustandsvektors linear im Zeitintervall  $\delta t$ . Zu diesem Zweck wird der antihermitesche Anteil  $\Delta H = -i\hbar \sum_A L_A L_A^\dagger / 2$  zum System–Hamiltonian  $H_S$  (siehe Gl. (1.1)) hinzugefügt. Wir erhalten einen Zustandsvektor zum Zeitpunkt  $t + \delta t$ , der nicht normiert ist

$$|\tilde{\Psi}(t + \delta t)\rangle = \left(1 - \frac{i}{\hbar}(H_S + \Delta H)\delta t\right)|\Psi(t)\rangle. \quad (4.3)$$

Die Abweichung  $\delta\mathcal{N}$  von der richtigen Normierung (linear in  $\delta t$ ) beträgt

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{N} &= \frac{2i}{\hbar} \langle \Psi(t) | \Delta H | \Psi(t) \rangle \delta t \\ &\equiv \sum_A \delta\mathcal{N}_A = \sum_A \langle \Psi(t) | L_A L_A^\dagger | \Psi(t) \rangle \delta t. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Nun bestimmen wir eine Zufallszahl  $\varepsilon$  zwischen Null und Eins und führen dann einen Quantensprung durch, wenn  $\varepsilon < \delta\mathcal{N}$  ist,<sup>9</sup> andernfalls wird der aus Gl. (4.3) stammende Zustandsvektor nur normiert, weshalb wir also im letzteren Fall für die Zeit  $t + \delta t$

$$|\Psi(t + \delta t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{1 - \delta\mathcal{N}}} |\tilde{\Psi}(t + \delta t)\rangle. \quad (4.5)$$

erhalten. Falls aber ein Quantensprung durchgeführt werden muß, schreiben wir

$$|\Psi(t + \delta t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{\delta\mathcal{N}_A / \delta t}} L_A^\dagger |\Psi(t)\rangle. \quad (4.6)$$

Welcher Operator  $L_A^\dagger$  dabei angewendet werden muß, wird in Abhängigkeit von der Wahrscheinlichkeitsverteilung  $\delta\mathcal{N}_A / \delta\mathcal{N}$  entschieden. Aufgrund der statistischen Merkmale dieses Verfahrens könnten auch unterschiedliche Zustandsvektoren  $|\Psi_\eta(t)\rangle$  generiert werden. Der reduzierte statistische Operator kann dann entsprechend Gl. (4.2) gebildet werden.

Aufgrund der zentralen Bedeutung dieses Vorgehens beweisen wir an dieser Stelle explizit, daß der auf diese Art und Weise zeitlich propagierte reduzierte statistische Operator tatsächlich der Bewegungsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) = -i \left( \mathcal{L}_S(t) + \langle \mathcal{L}_{S-R} \rangle_R \right) \hat{\rho}(t) - \mathcal{R}_L \hat{\rho}(t) \quad (4.7)$$

<sup>8</sup> Der mit Index L gekennzeichnete Relaxations–Superoperator  $\mathcal{R}_L$  steht für den im Unterschied zu  $\mathcal{R}$  aus Gl. (2.25) der Lindblad–Form entsprechenden Superoperator.

<sup>9</sup> Da  $\delta\mathcal{N}$  eine kleine Zahl ist, kommt ein Quantensprung relativ selten vor.

gehorcht.<sup>10</sup> Wir schreiben also für  $\hat{\rho}(t + \delta t)$  gemäß Gl. (4.2)

$$\begin{aligned}
\hat{\rho}(t + \delta t) &= \sum_{\eta=1}^N \frac{1}{N} \left( (1 - \delta \mathcal{N}_\eta) \frac{|\tilde{\Psi}_\eta(t + \delta t)\rangle \langle \tilde{\Psi}_\eta(t + \delta t)|}{\sqrt{1 - \delta \mathcal{N}_\eta}} \frac{\langle \tilde{\Psi}_\eta(t + \delta t)|}{\sqrt{1 - \delta \mathcal{N}_\eta}} \right. \\
&\quad \left. + \delta \mathcal{N}_\eta \sum_A \frac{\delta \mathcal{N}_{A,\eta}}{\delta \mathcal{N}_\eta} \frac{L_A^+ |\Psi_\eta(t)\rangle \langle \Psi_\eta(t)| L_A}{\sqrt{\delta \mathcal{N}_{A,\eta}/\delta t}} \frac{\langle \Psi_\eta(t)| L_A}{\sqrt{\delta \mathcal{N}_{A,\eta}/\delta t}} \right) \\
&= \sum_{\eta=1}^N \frac{1}{N} \left( |\tilde{\Psi}_\eta(t + \delta t)\rangle \langle \tilde{\Psi}_\eta(t + \delta t)| + \delta t \sum_A L_A^+ |\Psi_\eta(t)\rangle \langle \Psi_\eta(t)| L_A \right) \\
&= \sum_{\eta=1}^N \frac{1}{N} \left( |\Psi_\eta(t)\rangle \langle \Psi_\eta(t)| - \frac{i}{\hbar} (H_S + \Delta H) \delta t |\Psi_\eta(t)\rangle \langle \Psi_\eta(t)| \right. \\
&\quad \left. + |\Psi_\eta(t)\rangle \langle \Psi_\eta(t)| \frac{i}{\hbar} (H_S + (\Delta H)^+) \delta t + \delta t \sum_A L_A^+ |\Psi_\eta(t)\rangle \langle \Psi_\eta(t)| L_A \right) + \mathcal{O}((\delta t)^2) \\
&= \sum_{\eta=1}^N \left( |\Psi_\eta(t)\rangle \langle \Psi_\eta(t)| - \frac{i}{\hbar} \delta t \left[ H_S, |\Psi_\eta(t)\rangle \langle \Psi_\eta(t)| \right]_- \right. \\
&\quad \left. - \delta t \sum_A \left( \frac{1}{2} \left[ L_A L_A^+, |\Psi_\eta(t)\rangle \langle \Psi_\eta(t)| \right]_+ - L_A^+ |\Psi_\eta(t)\rangle \langle \Psi_\eta(t)| L_A \right) \right) + \mathcal{O}((\delta t)^2) . \quad (4.8)
\end{aligned}$$

Wenn wir uns an dieser Stelle daran erinnern, daß  $\hat{\rho}(t) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{\eta=1}^N \frac{1}{N} |\Psi_\eta(t)\rangle \langle \Psi_\eta(t)|$  (siehe Gl. (4.2)) gilt, erhalten wir also

$$\begin{aligned}
\hat{\rho}(t + \delta t) &= \hat{\rho}(t) - \frac{i}{\hbar} \delta t \left[ H_S, \hat{\rho}(t) \right]_- \\
&\quad - \delta t \sum_A \left( \frac{1}{2} \left[ L_A L_A^+, \hat{\rho}(t) \right]_+ - L_A^+ \hat{\rho}(t) L_A \right) + \mathcal{O}((\delta t)^2) . \quad (4.9)
\end{aligned}$$

Dies bedeutet aber für die Zeitableitung des reduzierten statistischen Operators unter Vernachlässigung von Termen der Ordnung  $\mathcal{O}((\delta t)^2)$  gerade

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) = -\frac{i}{\hbar} \left[ H_S, \hat{\rho}(t) \right]_- - \mathcal{R}_L \hat{\rho}(t) . \quad (4.10)$$

Damit ist also gezeigt, daß der aufgrund der MCWF-Methode zeitlich propagierte reduzierte statistische Operator die Ausgangs-Bewegungsgleichung erfüllt.

Inzwischen existieren verschiedene Verallgemeinerungen der ursprünglichen stochastischen Wellenfunktions-Methoden, die den Zweck verfolgen, nichtlineare Dichtematrix-Gleichungen zu propagieren [65], Nicht-Markov-Effekte zu berücksichtigen [64, 66, 67, 68] und sogenannte *Dephasing*-Prozesse zu simulieren [69] (siehe Abschnitt 4.4).

<sup>10</sup> In diesem Zusammenhang sei an Gl. (2.24) erinnert.

## 4.2 Relation zur Quanten–Master–Gleichung und zeitliches Mittelungsverfahren

Nach der Einführung der MCWF-Methode in Abschnitt 4.1 werden wir im folgenden die bereits mehrmals angekündigte Verallgemeinerung der Lindblad–Form der Dissipation für den Fall eines an ein Reservoir endlicher Temperatur gekoppelten relevanten Systems behandeln. Um dieses zu erreichen, wenden wir ein spezielles Mittelungsverfahren auf die Markov–genäherte Standard–Quanten–Master–Gleichung (2.36) in der Wechselwirkungs–Darstellung an.<sup>11</sup> Auf dessen Grundlage ist es möglich, in Abschnitt 4.5 mikroskopisch begründete und temperaturabhängige Lindblad–Operatoren herzuleiten. Dies versetzt uns dann in die Lage, die MCWF–Methode bei endlichen Temperaturen auf jegliche Art von Systemen anzuwenden.<sup>12</sup> Die Anwendung im Rahmen der Zustandsdarstellung wird dann auch der im Ortsraum gegenübergestellt. Unterschiedliche Beispiele, unter ihnen auch Elektron- und Exzitontransfer in molekularen Systemen, werden in Abschnitt 4.6 betrachtet.

Es ist allgemein bekannt, daß die Standardform der Quanten–Master–Gleichung, wie sie in Kapitel 2 dargestellt ist, im Unterschied zur Lindblad–Typ der Dissipation nicht gewährleistet, daß der reduzierte statistische Operator positiv semi–definit ist.<sup>13</sup> Jedoch hat bereits *Davies* in [59] einen Zugang vorgeschlagen, wie dieser Fehler behoben werden kann. Wir werden im folgendem diesen Weg beschreiten, um einen dissipativen Superoperator zu erhalten, der die positive Semi–Definitheit von  $\hat{\rho}$  garantiert. Dazu muß es sich um einen Superoperator vom Lindblad–Typ gemäß Gl. (4.1) handeln.

Der Zugang baut auf der Idee auf, die Dichtematrix–Gleichung in Hinblick auf irrelevante schnelle Oszillationen zu mitteln. Die Herleitung stellt die Operator–Version der üblichen Säkular–Approximation dar (siehe z. B. [5, 6]). Um die Mittelung auszuführen, greifen wir auf die Wechselwirkungs–Darstellung der Markov–genäherten Standard–Quanten–Master–Gleichung Gl. (2.36) zurück, bei der die Zeitabhängigkeit der Dichtematrix allein durch den dissipativen Anteil bestimmt ist. Damit ist es einfach, die Oszillationen des dissipativen Teils herauszumitteln. Dafür wird die rechte Seite von Gl. (2.36) bzgl. der Eigenzustände  $|\alpha\rangle$ ,  $|\beta\rangle$  usw. des System–Hamiltonians entwickelt. Die zugehörigen Eigenwerte werden als  $E_\alpha$ ,  $E_\beta$  usw. bezeichnet, wobei die Übergangsfrequenzen  $\omega_{\alpha\beta} = (E_\alpha - E_\beta)/\hbar$  lauten. Man erhält also

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}^{(I)}(t) = & -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{u,v} \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} \int_0^\infty d\tau e^{-i\omega_{\gamma\delta}\tau} \exp(i(\omega_{\alpha\beta} + \omega_{\gamma\delta})(t - t_0)) K_{\alpha\beta}^{(u)} K_{\gamma\delta}^{(v)} \\ & \left( C_{uv}(\tau) |\alpha\rangle\langle\beta| \times |\gamma\rangle\langle\delta| \hat{\rho}^{(I)}(t) + C_{vu}(-\tau) \hat{\rho}^{(I)}(t) |\gamma\rangle\langle\delta| \times |\alpha\rangle\langle\beta| \right. \\ & \left. - C_{uv}(\tau) |\gamma\rangle\langle\delta| \hat{\rho}^{(I)}(t) |\alpha\rangle\langle\beta| - C_{vu}(-\tau) |\alpha\rangle\langle\beta| \hat{\rho}^{(I)}(t) |\gamma\rangle\langle\delta| \right). \end{aligned} \quad (4.11)$$

<sup>11</sup>In Anhang B geben wir der Vollständigkeit halber auch die konvolutionsfreie Form für die Bewegungsgleichung des reduzierten statistischen Operators an; siehe dazu z. B. [5, 24, 31].

<sup>12</sup>Auch über den harmonischen Oszillator hinaus, der in [38, 39, 40] behandelt worden ist.

<sup>13</sup>Siehe Bemerkung zu Beginn von Abschnitt 4.1.

Die Zeitmittelung betrifft nur denjenigen oszillierenden Term mit der Frequenzkombination  $\omega_{\alpha\beta} + \omega_{\gamma\delta}$ . Dies führt zu der Forderung  $\omega_{\alpha\beta} + \omega_{\gamma\delta} = 0$ . Zudem folgt aus dem ersten Term auf der rechten Seite von Gl. (4.11), daß  $\beta = \gamma$  gelten muß, und aus dem zweiten Term entsprechend  $\delta = \alpha$ . Um die Zeitmittelung auszuführen, legen wir die Annahme zugrunde, daß die einzige Konfiguration mit  $\omega_{\alpha\beta} + \omega_{\gamma\delta} = 0$  dann vorliegt, wenn  $\alpha = \beta$  und  $\gamma = \delta$  bzw.  $\alpha = \delta$  und  $\beta = \gamma$  ist. D. h., wir schließen die Möglichkeit aus, daß Spektren mit entarteten Niveaus oder Spektren mit gleichen Niveauabständen (wie z. B. beim harmonischen Oszillator) existieren könnten. Folglich ergibt sich aus Gl. (4.11)

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}^{(I)}(t) \approx & -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{u,v} \sum_{\alpha,\beta} \int_0^\infty d\tau \left\{ K_{\alpha\beta}^{(u)} K_{\beta\alpha}^{(v)} e^{i\omega_{\alpha\beta}\tau} \right. \\ & \left( C_{uv}(\tau) |\alpha\rangle\langle\alpha| \hat{\rho}^{(I)}(t) + C_{vu}(-\tau) \hat{\rho}^{(I)}(t) |\beta\rangle\langle\beta| \right. \\ & \left. - C_{uv}(\tau) |\beta\rangle\langle\alpha| \hat{\rho}^{(I)}(t) |\alpha\rangle\langle\beta| - C_{vu}(-\tau) |\alpha\rangle\langle\beta| \hat{\rho}^{(I)}(t) |\beta\rangle\langle\alpha| \right) \\ & - K_{\beta\beta}^{(u)} K_{\alpha\alpha}^{(v)} C_{uv}(\tau) |\alpha\rangle\langle\alpha| \hat{\rho}^{(I)}(t) |\beta\rangle\langle\beta| \\ & \left. - K_{\alpha\alpha}^{(u)} K_{\beta\beta}^{(v)} C_{vu}(-\tau) |\alpha\rangle\langle\alpha| \hat{\rho}^{(I)}(t) |\beta\rangle\langle\beta| \right\}. \end{aligned} \quad (4.12)$$

Es ist einfach in das Schrödinger-Bild zurückzukehren, denn die Struktur des dissipativen Anteils der Standard-Quanten-Master-Gleichung bleibt dabei unverändert.<sup>14</sup> Man braucht lediglich  $\hat{\rho}^{(I)}(t)$  durch  $\hat{\rho}(t)$  ersetzen. Im Sinne einer kompakteren Schreibweise definieren wir

$$\hat{\Gamma}_{\alpha \rightarrow \beta} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{u,v} \hat{C}_{uv}(\omega_{\alpha\beta}) K_{\alpha\beta}^{(u)} K_{\beta\alpha}^{(v)}. \quad (4.13)$$

Diese Größe kann als verallgemeinerte Übergangsrate aufgefaßt werden. Sie erlaubt es uns, die ersten beiden Terme auf der rechten Seite von Gl. (4.12) abzukürzen.  $\hat{C}(\omega)$  bezeichnet die halbseitige Fourier-Transformation der Korrelationsfunktion und ist bereits in Gl. (2.31) eingeführt worden. Falls wir  $\hat{C}(\omega)$  durch  $C(\omega)$  ersetzen, nennen wir diesen Ausdruck dann  $\Gamma_{\alpha \rightarrow \beta}$  anstelle von  $\hat{\Gamma}_{\alpha \rightarrow \beta}$ . Man kann zeigen, daß

$$\Gamma_{\alpha \rightarrow \beta} = \hat{\Gamma}_{\alpha \rightarrow \beta} + \hat{\Gamma}_{\alpha \rightarrow \beta}^* \quad (4.14)$$

gilt, was beweist, daß  $\Gamma_{\alpha \rightarrow \beta}$  eine reelle Größe ist. Dies trifft für den dritten und vierten Term von Gl. (4.12) zu. Um auch für die letzten beiden verbliebenen Beiträge eine abkürzende Notation zu finden, schreiben wir

$$\tilde{\Gamma}_{\alpha\beta} = \frac{1}{\hbar^2} (1 - \delta_{\alpha,\beta}) \sum_{u,v} C_{uv}(\omega = 0) K_{\beta\beta}^{(u)} K_{\alpha\alpha}^{(v)}. \quad (4.15)$$

An dieser Stelle ist es notwendig, den soeben definierten Ausdruck genauer zu betrachten; denn es zeigt sich, daß dieser Beitrag in Gl. (4.12) für eine Verletzung der

<sup>14</sup> Innerhalb dieses Kapitels ist im folgenden unter der Standard-Quanten-Master-Gleichung immer ihre Markov-genäherte Form zu verstehen.

Gesamtwahrscheinlichkeits–Erhaltung verantwortlich ist, d. h., daß  $\sum_{\alpha} \partial \rho_{\alpha\alpha} / \partial t \neq 0$  gelten würde. Denn wie man sofort anhand von Gl. (4.12) erkennt, heben sich in der Summe der Diagonalterme die ersten vier Terme gegenseitig zu Null auf, wohingegen aufgrund der letzten beiden Terme gelten würde

$$\sum_{\alpha} \frac{\partial \rho_{\alpha\alpha}(t)}{\partial t} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{u,v} \sum_{\alpha} C_{uv}(\omega = 0) K_{\alpha\alpha}^{(u)} K_{\alpha\alpha}^{(v)} \rho_{\alpha\alpha}(t) . \quad (4.16)$$

Im Rahmen der hier anzustellenden Betrachtungen werden deshalb die Diagonalelemente vernachlässigt, wie es im übrigen bereits in Gl. (4.15) schon getan worden ist.

Der vollständige dissipative Teil der Standard–Quanten–Master–Gleichung wird durch die Wirkung des zeitlich gemittelten Superoperators ausgedrückt, der die folgende Gestalt hat

$$\begin{aligned} -\overline{\mathcal{R}}\hat{\rho}(t) = & -\sum_{\alpha} \left( \sum_{\beta} \hat{\Gamma}_{\alpha\rightarrow\beta} |\alpha\rangle\langle\alpha| \hat{\rho}(t) + \hat{\rho}(t) \sum_{\beta} \hat{\Gamma}_{\alpha\rightarrow\beta}^* |\alpha\rangle\langle\alpha| \right) \\ & + \sum_{\alpha,\beta} \Gamma_{\alpha\rightarrow\beta} |\beta\rangle\langle\alpha| \hat{\rho}(t) |\alpha\rangle\langle\beta| + \sum_{\alpha,\beta} \tilde{\Gamma}_{\alpha\beta} |\alpha\rangle\langle\alpha| \hat{\rho}(t) |\beta\rangle\langle\beta| . \end{aligned} \quad (4.17)$$

Um ein tieferes Verständnis für die so hergeleitete Gleichungsstruktur zu gewinnen, wenden wir uns kurz der Bedeutung der einzelnen Terme zu. Wir beginnen mit dem Term, der proportional zu  $\Gamma_{\alpha\rightarrow\beta}$  ist. Dieser weist sowohl auf der rechten als auch auf der linken Seite von  $\hat{\rho}$  Übergänge von Zuständen  $|\alpha\rangle$  zu Zuständen  $|\beta\rangle$  auf. Diesen Sachverhalt kann man sich auch anhand von Gl. (2.32) verdeutlichen, welche Gültigkeit besitzt, wenn die Kopplung an das Reservoir linear bzgl. der Reservoirkoordinaten ist. Die Übergangsrate lautet dann

$$\begin{aligned} \Gamma_{\alpha\rightarrow\beta} = & 2\pi \sum_{u,v} K_{\alpha\beta}^{(u)} K_{\beta\alpha}^{(v)} \\ & \times \left( (1 + n(\omega_{\alpha\beta})) J_{uv}(\omega_{\alpha\beta}) + n(\omega_{\beta\alpha}) J_{uv}(\omega_{\beta\alpha}) \right) . \end{aligned} \quad (4.18)$$

Die Übergangsprozesse finden dabei vom Zustand  $|\alpha\rangle$  in niedrigere Niveaus (proportional  $1 + n(\omega_{\alpha\beta})$ ) und in höhere Niveaus (proportional  $n(\omega_{\beta\alpha})$ ) statt. Die Beiträge proportional  $\hat{\Gamma}_{\alpha\rightarrow\beta}$ , die eine Erweiterung des System–Hamiltonians um einen nicht–hermiteschen Anteil  $\Delta\overline{H}$  darstellen, können folgendermaßen geschrieben werden

$$\Delta\overline{H} = -i\hbar \sum_{\alpha,\beta} \hat{\Gamma}_{\alpha\rightarrow\beta} |\alpha\rangle\langle\alpha| . \quad (4.19)$$

Wenn man diese Definition zugrunde legt, liest sich Gl. (4.17) auf folgende Weise

$$-\overline{\mathcal{R}}\hat{\rho}(t) = -\frac{i}{\hbar} \left( \Delta\overline{H} \hat{\rho}(t) - \hat{\rho}(t) \Delta\overline{H}^+ \right) - \Delta\overline{\mathcal{R}}\hat{\rho}(t) , \quad (4.20)$$

wobei  $-\Delta\overline{\mathcal{R}}\hat{\rho}$  den dritten und vierten Term von Gl. (4.17) repräsentieren soll und üblicherweise als Sandwich–Term bezeichnet wird, da er die gleichzeitige Wirkung von links und von rechts auf  $\hat{\rho}$  darstellt. Dabei vermitteln die Terme proportional zu  $\tilde{\Gamma}$  Streuprozesse, bei denen kein Energieaustausch stattfindet (reine Dephasing–Prozesse).



### 4.3 Energie-Darstellung

Es ist an dieser Stelle sinnvoll, die Vorgänge bei der zeitlichen Mittelung in Beziehung zur bekannten Säkular-Näherung [5, 6] zu setzen. Aus diesem Grunde geben wir die Energie-Darstellung einiger Gleichungen des vorherigen Abschnittes an. In der Energie-Darstellung schreiben wir für den nicht-hermiteschen Hamiltonian aus Gl. (4.19)

$$-\frac{i}{\hbar}\langle\alpha|\Delta\bar{H}|\beta\rangle = -\delta_{\alpha,\beta}\sum_{\gamma}\hat{\Gamma}_{\alpha\rightarrow\gamma} \quad (4.21)$$

und für den dissipativen Anteil der Standard-Quanten-Master-Gleichung

$$\begin{aligned} -\langle\alpha|\bar{\mathcal{R}}\hat{\rho}(t)|\beta\rangle = & -\left(\sum_{\gamma}\hat{\Gamma}_{\alpha\rightarrow\gamma} + \sum_{\gamma}\hat{\Gamma}_{\beta\rightarrow\gamma}^*\right)\rho_{\alpha\beta}(t) \\ & +\delta_{\alpha,\beta}\Gamma_{\gamma\rightarrow\alpha}\rho_{\gamma\gamma}(t) + \tilde{\Gamma}_{\alpha\beta}\rho_{\alpha\beta}(t) . \end{aligned} \quad (4.22)$$

Sodann geben wir eine solche Notation der obigen Gleichung an, welche nach Diagonal- und Nichtdiagonal-Elementen der Dichtematrix geordnet ist

$$\begin{aligned} -\langle\alpha|\bar{\mathcal{R}}\hat{\rho}(t)|\beta\rangle = & -\delta_{\alpha,\beta}\left(\sum_{\gamma}\Gamma_{\alpha\rightarrow\gamma}\rho_{\alpha\alpha}(t) - \sum_{\gamma}\Gamma_{\gamma\rightarrow\alpha}\rho_{\gamma\gamma}(t)\right) \\ & -(1 - \delta_{\alpha,\beta})\left(\sum_{\gamma}(\hat{\Gamma}_{\alpha\rightarrow\gamma} + \hat{\Gamma}_{\beta\rightarrow\gamma}^*) - \tilde{\Gamma}_{\alpha\beta}\right)\rho_{\alpha\beta}(t) . \end{aligned} \quad (4.23)$$

Der Diagonal-Teil beschreibt die Besetzungsverteilung entsprechend einer gewöhnlichen Ratengleichung. Der Zerfall der Nichtdiagonal-Elemente der Dichtematrix wird durch die Raten  $\hat{\Gamma}$  bestimmt, wobei der Realteil als Standard-Dephasing-Rate aufgefaßt werden kann.

Die durch Gl. (4.23) gegebene Energie-Darstellung des dissipativen Teils der Standard-Quanten-Master-Gleichung entspricht dem Resultat, das man auch durch einen Zugang über den Redfield-Tensor und die Anwendung der Säkular-Näherung erhält [5, 6].

### 4.4 Beiträge zum reinen Dephasing

Unter reinem Dephasing ist diejenige Art von Wechselwirkungs-Prozessen (Streuung) zwischen dem aktiven System und dem Reservoir zu verstehen, bei der kein Energieaustausch stattfindet. Daher werden also zum reinen Dephasing solche Übergangsraten in Gl. (4.23) beitragen, bei denen die Diagonal-Teile ( $\alpha \rightarrow \alpha$ ) nicht verschwinden. Eine genauere Betrachtung desjenigen Beitrags zu Gl. (4.23), der Dephasing beschreibt (Nichtdiagonal-Teil), zeigt, daß neben  $\tilde{\Gamma}$  auch die zwei verallgemeinerten Raten  $\hat{\Gamma}$  dazu beitragen können. Tatsächlich ist es so, daß  $\hat{\Gamma}_{\alpha\rightarrow\beta}$  einen Beitrag der Korrelationsfunktion aufweist, wenn der Diagonal-Teil von  $K_{\alpha\beta}^{(u)}$  existiert (siehe Gl. (4.13)). Wir schreiben

$$\hat{\Gamma}_{\alpha\rightarrow\beta} = \delta_{\alpha,\beta}\hat{\Gamma}_{\alpha}^{(dia)} + (1 - \delta_{\alpha,\beta})\hat{\Gamma}_{\alpha\rightarrow\beta}^{(od)} . \quad (4.24)$$



Der erste Teil ergibt zusammen mit  $\tilde{\Gamma}$  die komplette Rate für reines Dephasing

$$\begin{aligned} r_{\alpha\beta}^{(pd)} &= (1 - \delta_{\alpha,\beta}) \frac{1}{\hbar^2} \sum_{u,v} \left( \hat{C}_{uv}(\omega = 0) K_{\alpha\alpha}^{(u)} K_{\alpha\alpha}^{(v)} \right. \\ &\quad \left. + \hat{C}_{uv}^*(\omega = 0) K_{\beta\beta}^{(u)} K_{\beta\beta}^{(v)} - C_{uv}(\omega = 0) K_{\beta\beta}^{(u)} K_{\alpha\alpha}^{(v)} \right). \end{aligned} \quad (4.25)$$

Es hängt dabei von der Frequenzabhängigkeit der Korrelationsfunktion ab, insbesondere im Grenzfall  $\omega \rightarrow 0$ , ob reines Dephasing in der Tat vorliegt.

## 4.5 Lindblad-Form der Dissipation

Nachdem wir in den vorhergehenden Abschnitten ausführlich die zeitliche Mittelung der Standard-Quanten-Master-Gleichung und die daraus hervorgehenden Terme diskutiert haben, werden wir im folgenden zeigen, wie man die Lindblad-Form der Dissipation (siehe Gl. (4.1)) daraus erhält. Zu diesem Zwecke benötigen wir einen allgemeingültigen Ausdruck für  $\Delta\overline{H}$  aus Gl. (4.19) und den übrigen Anteil  $-\Delta\overline{\mathcal{R}}$  (siehe Gl. (4.20)). Diesen Ausdruck bekommen wir, wenn wir  $\hat{\Gamma}$  durch  $\text{Re}\hat{\Gamma} \equiv \Gamma/2$  ersetzen und den Beitrag proportional  $\tilde{\Gamma}$  vernachlässigen. Daher ordnen wir Gl. (4.17) entsprechend der folgenden Aufteilung um

$$-\overline{\mathcal{R}}\hat{\rho}(t) = -\mathcal{R}_L\hat{\rho}(t) - \mathcal{R}_{\text{non-L}}\hat{\rho}(t). \quad (4.26)$$

Der erste Anteil kann nun entsprechend der Lindblad-Form geschrieben werden, wie im weiteren gezeigt werden wird. Der zweite Anteil, der nicht vom Lindblad-Typ ist, lautet

$$\begin{aligned} -\mathcal{R}_{\text{non-L}}\hat{\rho}(t) &= -\sum_{\alpha,\beta} i \text{Im } \hat{\Gamma}_{\alpha\rightarrow\beta} |\alpha\rangle\langle\alpha| \hat{\rho}(t) \\ &\quad + \hat{\rho}(t) \sum_{\alpha,\beta} i \text{Im } \hat{\Gamma}_{\alpha\rightarrow\beta} |\alpha\rangle\langle\alpha| + \sum_{\alpha,\beta} \tilde{\Gamma}_{\alpha\beta} |\alpha\rangle\langle\alpha| \hat{\rho}(t) |\beta\rangle\langle\beta|. \end{aligned} \quad (4.27)$$

In der Zustandsdarstellung wirkt dieser Term ausschließlich auf Nichtdiagonal-Elemente der Dichtematrix und stört deshalb nicht die Erhaltung der Gesamt-Wahrscheinlichkeit. Aber das Nichtvorliegen einer Lindblad-Struktur verhindert, wie schon in Abschnitt 4.1 erläutert worden ist, daß die Standardform der MCWF-Methode darauf angewendet werden kann. Eine denkbare Bearbeitung dieser Terme zusammen mit dem Beitrag des reinen Dephasings ist vor kurzem in [69] dargelegt worden. Im weiteren werden wir uns in diesem Kapitel auf die Lindblad-Form der Dissipation beziehen, die folgendermaßen aussieht

$$-\mathcal{R}_L\hat{\rho}(t) = -\sum_{\alpha,\beta} \left\{ \frac{1}{2} \left( \Gamma_{\alpha\rightarrow\beta} |\alpha\rangle\langle\alpha|, \hat{\rho}(t) \right)_+ - \Gamma_{\alpha\rightarrow\beta} |\beta\rangle\langle\alpha| \hat{\rho}(t) |\alpha\rangle\langle\beta| \right\}. \quad (4.28)$$

Um zu zeigen, daß dieser Ausdruck identisch mit der Lindblad-Form aus Gl. (4.1) ist, ersetzen wir  $|\alpha\rangle\langle\alpha|$  durch  $|\alpha\rangle\langle\beta| \times |\beta\rangle\langle\alpha|$  und führen den folgenden Lindblad-Operator

$$L_A^+ = \sqrt{\Gamma_{\alpha\rightarrow\beta}} |\beta\rangle\langle\alpha| \quad (4.29)$$

ein, wobei  $A = (\alpha, \beta)$  sei. Damit haben wir — wie leicht überprüft werden kann — in der Tat Gl. (4.1) reproduziert, wobei wir (i) ein mikroskopischen Modell zugrunde gelegt und (ii) die Temperatur des Reservoir berücksichtigt haben.

Um den Einfluß endlicher Temperaturen klar herauszustellen, greifen wir auf Gl. (4.18) zurück. Darüberhinaus gehen wir von einem nicht-entarteten und heterogenen Spektrum aus. Die Übergangsrate kann folgendermaßen aufgespalten werden

$$\Gamma_{\alpha \rightarrow \beta} = \Gamma_{\alpha \rightarrow \beta}^{(down)} + \Gamma_{\alpha \rightarrow \beta}^{(up)} . \quad (4.30)$$

Der erste Term auf der rechten Seite lautet dabei

$$\Gamma_{\alpha \rightarrow \beta}^{(down)} = 2\pi \sum_{u,v} K_{\alpha\beta}^{(u)} K_{\beta\alpha}^{(v)} (1 + n(\omega_{\alpha\beta})) J_{uv}(\omega_{\alpha\beta}) \quad (4.31)$$

und beschreibt Übergänge, die im Spektrum nach unten führen ( $\omega_\alpha > \omega_\beta$ ). Übergänge, die zu höheren Zuständen führen ( $\omega_\alpha < \omega_\beta$ ), werden dagegen durch folgenden Ausdruck wiedergegeben

$$\Gamma_{\alpha \rightarrow \beta}^{(up)} = 2\pi \sum_{u,v} K_{\alpha\beta}^{(u)} K_{\beta\alpha}^{(v)} n(\omega_{\beta\alpha}) J_{uv}(\omega_{\beta\alpha}) . \quad (4.32)$$

Dies erlaubt es uns die Lindblad–Operatoren in folgender Weise zu schreiben

$$L_{\alpha \rightarrow \beta}^+ = \Theta(\omega_{\alpha\beta}) \sqrt{\Gamma_{\alpha \rightarrow \beta}^{(down)}} |\beta\rangle \langle \alpha| + \Theta(\omega_{\beta\alpha}) \sqrt{\Gamma_{\alpha \rightarrow \beta}^{(up)}} |\beta\rangle \langle \alpha| . \quad (4.33)$$

Dadurch werden Übergänge vom jeweiligen Zustand  $|\alpha\rangle$  nach oben und nach unten vermittelt. (Die Stufenfunktionen sind dabei nur aus dem Grunde eingeführt worden, um den Unterschied zwischen beiden Termen augenfälliger zu machen.)

### 4.5.1 Die Monte–Carlo–Wellenfunktions–Methode in der Zustandsdarstellung

Die Betrachtungen von Abschn. 4.5 werden an dieser Stelle weitergeführt, um schließlich über diejenigen Formeln verfügen zu können, die dazu erforderlich sind, die MCWF–Methode in der Zustandsdarstellung, wie sie z. B. in [38] behandelt worden ist, durchführen zu können. Daher ermitteln wir den Entwicklungskoeffizienten des zeitabhängigen Zustandsvektors, den wir durch die MCWF–Methode erzeugt haben

$$C_\alpha(t) = \langle \alpha | \Psi(t) \rangle . \quad (4.34)$$

Für Gl. (4.3) in der Zustandsdarstellung erhalten wir

$$\langle \alpha | \tilde{\Psi}(t + \delta t) \rangle \equiv \tilde{C}_\alpha(t + \delta t) = (1 - \frac{i}{\hbar} E_\alpha \delta t) C_\alpha(t) - \frac{1}{2} \sum_A \langle \alpha | L_A L_A^+ | \Psi(t) \rangle \delta t . \quad (4.35)$$

Indem wir zur Zustandsdarstellung des Lindblad–Operator–Terms übergehen, bekommen wir

$$\sum_A \langle \alpha | L_A L_A^+ | \beta \rangle = \delta_{\alpha,\beta} \sum_\gamma \Gamma_{\alpha \rightarrow \gamma} \equiv \delta_{\alpha,\beta} / \tau_\alpha . \quad (4.36)$$

Im letzten Teil dieses Ausdrucks haben wir dabei die Gesamt–Übergangsrate für Übergänge, die vom Zustand  $|\alpha\rangle$  wegführen, durch die inverse Lebensdauer dieses Zustands bezeichnet. Dadurch sind wir in der Lage, Gl. (4.35) zu schreiben entsprechend

$$\tilde{C}_\alpha(t + \delta t) = \left(1 - \left(\frac{i}{\hbar}E_\alpha + \frac{1}{\tau_\alpha}\right)\delta t\right)C_\alpha(t). \quad (4.37)$$

Diesbezüglich kann dann die Norm  $\delta\mathcal{N}$  folgendermaßen ausgedrückt werden

$$\delta\mathcal{N} = \delta t \sum_\alpha \frac{|C_\alpha(t)|^2}{\tau_\alpha} \equiv \sum_A \delta\mathcal{N}_A = \sum_{\alpha,\beta} |C_\alpha(t)|^2 \Gamma_{\alpha\rightarrow\beta} \delta t, \quad (4.38)$$

wobei wir  $\delta\mathcal{N}_A$  mit  $\delta\mathcal{N}_{\alpha\beta} = |C_\alpha(t)|^2 \Gamma_{\alpha\rightarrow\beta} \delta t$  gleichgesetzt haben.

Für die Zustandsdarstellung der Quantensprünge (siehe Gl. (4.6)) von Anfangszustand  $|\beta\rangle$  in den Endzustand  $|\alpha\rangle$  gilt

$$C_\alpha(t + \delta t) = \sqrt{\frac{\Gamma_{\beta\rightarrow\alpha}\delta t}{\delta\mathcal{N}_{\beta\alpha}}} C_\beta(t) \equiv \frac{C_\beta(t)}{|C_\beta(t)|}. \quad (4.39)$$

Der Endzustand nach dem Quantensprung ist also — wie schon in Abschnitt 4.1 erläutert — ein Resultat einer Zufallsentscheidung und keine Überlagerung von Zuständen, sondern vielmehr der Zustand  $|\alpha\rangle$ . Dieser Einzelzustand besitzt aber die Phase des Anfangszustandes. Falls kein Quantensprung ausgeführt wird, gilt

$$C_\alpha(t + \delta t) = \tilde{C}_\alpha(t + \delta t)/\sqrt{1 - \delta\mathcal{N}}. \quad (4.40)$$

Das beschriebene Verfahren erzeugt die Entwicklungskoeffizienten des Zustandsvektors für jeden Zeitpunkt  $t \equiv t_n = t_0 + n\delta t$ . Gemäß Gl. (4.2) ergibt sich also

$$\rho_{\alpha\beta}(t) = \sum_{\eta=1}^N \frac{1}{N} C_\alpha^{(\eta)*}(t) C_\beta^{(\eta)}(t). \quad (4.41)$$

Die MCWF–Methode in der Zustandsdarstellung ist z. B. in [39, 40] angewendet worden.

### 4.5.2 Die Monte–Carlo–Wellenfunktions–Methode in der Koordinatendarstellung

An dieser Stelle ist es angebracht, die Koordinatendarstellung der MCWF–Methode darzustellen, da sie numerische oder methodische Vorteile gegenüber der Energiedarstellung besitzt, wenn die Eigenzustände des relevanten Systems nicht oder nur unter erheblichen Aufwand berechenbar sind [49]. Die Koordinatendarstellung erhalten wir ausgehend von der Zustandsdarstellung, indem wir von der Vollständigkeitsrelation  $1 = \int dx |x\rangle\langle x|$  an den geeigneten Stellen in der Herleitung Gebrauch machen. Die Koordinatendarstellung der Basiszustände lautet  $\langle x|\alpha\rangle = \phi_\alpha(x)$ , während  $\Psi(x, t)$

mit  $\langle x|\Psi(t)\rangle$  in Verbindung gebracht wird. Wenn keine Quantensprünge vollzogen werden, liegt folgende Gleichung vor

$$\tilde{\Psi}(x, t + \delta t) = (1 - \frac{i}{\hbar} H_S) \Psi(x, t) \delta t - \frac{i}{\hbar} \int dy \Delta \bar{H}(x, y) \Psi(y, t) \delta t . \quad (4.42)$$

Für den Integralkern gilt

$$\frac{i}{\hbar} \Delta \bar{H}(x, y) = \frac{1}{2} \langle x | \sum_A L_A L_A^\dagger | y \rangle = \frac{1}{2} \sum_\alpha \phi_\alpha(x) \phi_\alpha^*(y) \frac{1}{\tau_\alpha} . \quad (4.43)$$

Die damit zusammenhängenden Normänderungen können folgendermaßen formuliert werden

$$\delta \mathcal{N}_{\alpha\beta} = \left| \int dx \phi_\alpha^*(x) \Psi(x, t) \right|^2 \Gamma_{\alpha \rightarrow \beta} \delta t . \quad (4.44)$$

Der Quantensprung wird erzeugt entsprechend

$$\begin{aligned} \Psi(x, t + \delta t) &= \phi_\alpha(x) \sqrt{\frac{\Gamma_{\beta \rightarrow \alpha} \delta t}{\delta \mathcal{N}_{\beta\alpha}}} \int dy \phi_\beta^*(y) \Psi(y, t) \\ &\equiv \phi_\alpha(x) \frac{\int dy \phi_\beta^*(y) \Psi(y, t)}{\left| \int dy \phi_\beta^*(y) \Psi(y, t) \right|} , \end{aligned} \quad (4.45)$$

wobei das Verfahren, das zugehörige Quantenzahl-Pärchen  $(\alpha, \beta)$  auszuwählen, in Abschnitt 4.1 beschrieben worden ist. Falls kein Quantensprung durchgeführt wird, bekommen wir

$$\Psi(x, t + \delta t) = \frac{\tilde{\Psi}(x, t + \delta t)}{\sqrt{1 - \delta \mathcal{N}}} . \quad (4.46)$$

Die hergeleiteten Formeln zeigen, daß auch bei Verwendung der Koordinatendarstellung die Bestimmung der Wellenfunktionen  $\phi_\alpha(x)$  und der damit verbundenen Übergangsfrequenzen  $\omega_{\alpha\beta}$  des Spektrums erforderlich ist. Allerdings sollte es unter bestimmten Bedingungen möglich sein, für den Integralkern (siehe Gl. (4.43)) eine Näherungslösung zu finden, indem bereits bekannte Basisfunktionen verwendet werden. Auf diese Weise könnte also vermieden werden,  $\phi_\alpha(x)$  und  $\omega_{\alpha\beta}$  berechnen zu müssen. Wenn z. B. eine mittlere inverse Lebensdauer  $1/\bar{\tau}$  anstelle der unterschiedlichen  $1/\tau_\alpha$  in Gl. (4.43) eingeht, wird der Integralkern eine lokale Größe und ergibt sich zu  $\delta(x - y)/2\bar{\tau}$ . Dieser approximative Zugang für die Dissipation ist vollständig, falls die Quantensprünge zu ebenfalls bekannten Funktionen  $\tilde{\phi}(x)$  führen würden, die die korrekten Eigenfunktionen näherungsweise darstellen mögen. Ein dazu mögliches alternatives Vorgehen ist in [49] vorgestellt worden, bei der ein spezieller Lindblad–Typ für den dissipativen Term  $-\mathcal{R}\hat{\rho}$  mit Hilfe der Koordinatendarstellung ermittelt wird.

## 4.6 Anwendungen

Im letzten Abschnitt dieses Kapitels werden wir zwei Beispiele für die Anwendung der MCWF-Methode auf dem Gebiet der molekularen und chemischen Physik angeben. Ähnlich wie in Kapitel 3 entwickeln wir hier für unterschiedliche dissipative molekulare Quantensysteme die grundlegenden Gleichungen, mit deren Hilfe Rechnungen auf der Basis der der MCWF-Methode für diese Systeme ausführbar sind. Dagegen werden Ergebnisse konkreter numerischer Rechnungen nicht vorgestellt. Anhand der Gln. (4.31) und (4.31) läßt sich im übrigen Relaxation im Mehr-Niveau-System direkt behandeln. Die Eigenschaften solcher Systeme sind vor allem in Abschnitt 1.2 beschrieben worden.

### 4.6.1 Ultraschnelle Elektrontransfer-Reaktionen

Wenn man ultraschnelle Elektrontransfer-Reaktionen, die normalerweise auf einer Sub-Pikosekunden-Zeitskala ablaufen, genauer untersuchen will, muß man die gemeinsame Bewegung der Elektronen und Kerne berücksichtigen und damit auch elektronische und vibronische Kohärenzen behandeln. Ein möglicher Weg, Probleme solcher Art anzugehen, besteht darin, daß das aktive System nicht nur durch die elektronischen Freiheitsgrade bestimmt wird, sondern auch durch einige ausgewählte vibronische Moden [30, 32]. In dieser Betrachtungsweise bilden die verbleibenden vibronischen Freiheitsgrade dann das thermische Bad. Die Form des entsprechenden molekularen Hamiltonians haben wir bereits in Gl. (1.8) eingeführt, doch geben wir ihn noch einmal in ein leicht veränderter Notation an

$$H_{mol} = \sum_{m,n} \left( \delta_{m,n} H_m(Q) + (1 - \delta_{m,n}) V_{mn}(Q) \right) |\varphi_m\rangle \langle \varphi_n|. \quad (4.47)$$

Wenn man sich für die diabatische Darstellung entscheidet, bezeichnen  $|\varphi_m\rangle$  die diabatischen elektronischen Zustände und betreffen dabei das Donator-Niveau ( $m = D$ ), das Akzeptor-Niveau ( $m = A$ ) und einige *Bridge*-Niveaus ( $m = B_1, B_2, \dots$ ) dazwischen. Der Ausdruck in Gl. (4.47) beinhaltet den vibronischen Hamiltonian  $H_m$ , der zu den unterschiedlichen elektronischen Zuständen gehört, und  $V_{mn}$ , das die elektronische Zustandskopplung darstellt. Beide Größen hängen von dem Satz  $Q$  der Kernkoordinaten ab. Die vibronischen Wellenfunktionen, die als Eigenzustände von  $H_m$  definiert sind, werden mit  $|\chi_{mM}\rangle$  bezeichnet, wobei  $M$  der Satz der vibronischen Quantenzahlen sei. Die Kopplung der (aktiven) Koordinaten  $q$  an die anderen Reservoir-Freiheitsgrade wird in — bezogen auf die elektronischen Quantenzahlen — Diagonalform dargestellt.<sup>15</sup> Für den System-Anteil von Gl. (1.5) schreiben wir dabei

$$K_m = f_m(Q) |\varphi_m\rangle \langle \varphi_m|. \quad (4.48)$$

Selbstverständlich kann der molekulare Hamiltonian von Gl. (4.47) diagonalisiert werden, was zur sogenannten adiabatischen Darstellung führen würde. Man erhielte

<sup>15</sup> Siehe Gl. (1.5), wobei aber Index  $u$  durch  $m$  ersetzt worden ist.

eine Gleichungsstruktur, die vollkommen analog zu denen in den vorhergehenden Abschnitten dieses Kapitels wären, und die Durchführung der MCWF-Methode wäre also somit direkt klar. Jedoch bleiben in vielen Fällen noch nichtadiabatische Kopplungen übrig. Wir werden jedoch im folgenden in der diabatischen Darstellung rechnen. Auf diese Art werden wir zeigen, wie man die in den vorigen Abschnitten abgeleiteten Formeln für diesen Fall verallgemeinern muß. Diese Vorgehensweise kann darüberhinaus im Falle einer kleinen Transfer-Kopplung  $V_{mn}$  angebracht erscheinen.<sup>16</sup> In Folge der Annahme kleiner  $V_{mn}$  kann man sich dann auf die Betrachtung von dissipativen Vorgängen beschränken, die ausschließlich in den diabatischen Zuständen ablaufen.<sup>17</sup>

Um die diabatische Beschreibung der Dissipation, d. h. Relaxation in Nicht-Eigenzustände, in die Lindblad-Form bringen zu können, muß man von den allgemeinen dissipativen Termen in der Standard-Quanten-Master-Gleichung zu der zeitlich gemittelten Version  $-\bar{\mathcal{R}}\hat{\rho}$  (siehe Gl. (4.17)) übergehen. Damit dies bewerkstelligt werden kann, müssen wir innerhalb der dissipativen Terme den Zeitentwicklungsoperator  $U_S^{(0)} = \exp(-iH_S^{(0)}t/\hbar)$  statt  $U_S = \exp(-iH_S t/\hbar)$  benutzen (siehe Gl. (2.9), d. h. der Einfluß der Zwischenzentren-Kopplung wird vernachlässigt. Der Hamiltonian nullter Ordnung lautet hier  $H_S^{(0)} = \sum_m H_m(q)$ . Daraus ergibt sich für die Lindblad-Operatoren, die in Gl. (4.29) eingeführt worden sind,

$$L_A^+ = \sqrt{\Gamma_{mM \rightarrow nN}} |\varphi_m\rangle |\chi_{mM}\rangle \langle \chi_{nN}| \langle \varphi_n|. \quad (4.49)$$

Indem man die konkrete Form der System-Reservoir-Kopplung aus Gl. (1.5) in Gl. (4.18) verwendet, erhält man

$$\begin{aligned} \Gamma_{mM \rightarrow nN} &= \delta_{m,n} 2\pi |f_{mM,mN}|^2 \\ &\times \left( (1 + n(\omega_{mM,mN})) J_{mm}(\omega_{mM,mN}) + n(\omega_{mN,mM}) J_{mm}(\omega_{mN,mM}) \right). \end{aligned} \quad (4.50)$$

Wie erwartet sind die Übergangsraten diagonal in Hinblick auf die diabatischen elektronischen Quantenzahlen.

Als nächstes geben wir eine Entwicklung des reduzierten statistischen Operators bezüglich der elektronischen Zustände an

$$\hat{\rho}_{mn}(t) = \langle \varphi_m | \hat{\rho}(t) | \varphi_n \rangle. \quad (4.51)$$

Diese Größe ist ein Operator im Zustandsraum der Kernfreiheitsgrade. Die Standard-Quanten-Master-Gleichung lautet also

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_{mn}(t) = -\frac{i}{\hbar} (H_m \hat{\rho}_{mn}(t) - \hat{\rho}_{mn}(t) H_n) - \langle \varphi_m | \mathcal{R}_L \hat{\rho}(t) | \varphi_n \rangle, \quad (4.52)$$

<sup>16</sup> Klein verglichen mit den typischen vibronischen Energiequanten der aktiven Moden  $q_j$ .

<sup>17</sup> Wann immer allerdings diese Näherung nicht mehr angebracht ist, sollte man die diabatischen Darstellung verwerfen und den Transferprozess unter Verwendung von adiabatischen Zuständen berechnen.

wobei das elektronische Matrixelement des dissipativen Anteils mit Hilfe des oben definierten Lindblad-Operators anders geschrieben werden kann

$$l_{mM \rightarrow mN}^+ = \sqrt{\Gamma_{mM \rightarrow mN}} |\chi_{mN}\rangle \langle \chi_{mM}|. \quad (4.53)$$

Diese Operatoren wirken ausschließlich im Zustandsraum der vibronischen Freiheitsgrade und beschreiben die Besetzung von energetisch höher oder niedriger liegenden Niveaus im vibronischen Spektrum. Das elektronische Matrixelement des dissipativen Anteils lautet

$$\begin{aligned} -\langle \varphi_m | \mathcal{R}_L \hat{\rho}(t) | \varphi_n \rangle &= -\frac{1}{2} \sum_{M,N} l_{mM \rightarrow mN} l_{mM \rightarrow mN}^+ \hat{\rho}_{mn}(t) \\ -\hat{\rho}_{mn}(t) \frac{1}{2} \sum_{M,N} l_{nM \rightarrow nN} l_{nM \rightarrow nN}^+ &+ \delta_{m,n} \sum_{M,N} l_{mM \rightarrow mN}^+ \hat{\rho}_{mm}(t) l_{mM \rightarrow mN}. \end{aligned} \quad (4.54)$$

Eine Anfangsbedingung für den reduzierten statistischen Operator könnte eine thermische Verteilung innerhalb der vibronischen Niveaus des Donator-Zustandes  $\varphi_D$  sein, d. h., daß wir fordern

$$\hat{\rho}_{mn}(t_0) = \delta_{m,n} \delta_{m,D} \frac{\exp(-(H_D/k_B T))}{\text{tr}_{vib}\{\exp(-(H_D/k_B T))\}}. \quad (4.55)$$

$H_D$  ist der vibronische Donator-Hamiltonian, und  $\text{tr}_{vib}\{\dots\}$  bedeutet die Spur über die vibronischen Freiheitsgrade. (Natürlich muß man für den Fall von photoinduziertem ultraschnellen Elektrontransfer das optische Präparationsverfahren genauer betrachten.)

Wenn wir uns auf denjenigen Teil von Gl. (4.54) beschränken, der bzgl. der diabatischen elektronischen Quantenzahlen diagonal ist, ist dieser vom Lindblad-Typ. Damit ist für diesen Diagonal-Anteil die MCWF-Methode, wie wir sie in diesem Kapitel vorgestellt haben, anwendbar. Dagegen ergibt sich für den Nicht-Diagonal-Teil keine Lindblad-Form. Denn der Sandwich-Term verschwindet für den nicht-diagonalen Anteil. Dieses Ergebnis ist in der Struktur der System-Reservoir-Koppelung (siehe Gl. (1.5)) begründet, die diagonal in den diabatischen elektronischen Quantenzahlen ist. Infolgedessen wirkt der dissipative Superoperator entweder nur von links oder von rechts auf  $\hat{\rho}_{mn}$ . Das Fehlen eines Sandwich-artigen Terms bedeutet, daß keine Quantensprünge bei Anwendung der MCWF-Methode stattfinden würden. Diese Schlußfolgerung ist sofort offensichtlich, wenn man bedenkt, daß aus den Quantensprüngen der Sandwich-Term hervorgeht, falls man von der MCWF-Methode gemäß Gl. (4.2) zur Bewegungsgleichung für den reduzierten statistischen Operator übergeht [38].

Eine wesentliche Vereinfachung wird erreicht, falls die Spektraldichten als von den diabatischen elektronischen Quantenzahlen unabhängig angesehen werden können [40]. Darüberhinaus ist in [40] ein harmonisches Oszillator-Modell für die Beschreibung eines einzelnen vibronischen Ortsoperators  $q$  verwendet worden. Indem wir den dimensionslosen vibronischen Ortsoperator  $Q$  verwenden,<sup>18</sup> können wir die

<sup>18</sup> Siehe Schluß von Abschnitt 1.1.



Flächen potentieller Energie als  $U_m(Q) = U_m^{(0)} + \hbar\omega_{vib}(Q - Q_m^{(0)})^2/4$  notieren. Die Größe  $Q_m^{(0)}$  beschreibt die tatsächliche Verschiebung des Potentialminimums aufgrund der Einflusses des transferierten Elektrons im diabatischen Niveau  $m$ . Dies gibt uns die Möglichkeit, die folgende Vereinfachung vorzunehmen

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{M,N} l_{mM \rightarrow mN} l_{mM \rightarrow mN}^+ \\ &= \pi n(\omega_{vib}) J(\omega_{vib}) c c^+ + \pi (1 + n(\omega_{vib})) J(\omega_{vib}) c^+ c . \end{aligned} \quad (4.56)$$

Für den Sandwich-Term erhalten wir allerdings den etwas umfangreicheren Ausdruck

$$\begin{aligned} & \sum_{M,N} l_{mM \rightarrow mN}^+ \hat{\rho}_{mm}(t) l_{mM \rightarrow mN} \\ &= 2\pi \sum_N \left( n(\omega_{vib}) J(\omega_{vib}) |\chi_{mN}\rangle \langle \chi_{mN}| c^+ \hat{\rho}_{mm}(t) c |\chi_{mN}\rangle \langle \chi_{mN}| \right. \\ & \quad \left. + (1 + n(\omega_{vib})) J(\omega_{vib}) |\chi_{mN}\rangle \langle \chi_{mN}| c \hat{\rho}_{mm}(t) c^+ |\chi_{mN}\rangle \langle \chi_{mN}| \right) . \end{aligned} \quad (4.57)$$

Die hergeleiteten Gleichungen sind in [40] benutzt worden, um dort Elektrontransfer für einen Donator-Akzeptor-Komplex mit drei sogenannten *Accepting Modes* zu beschreiben.

### 4.6.2 Lineare optische Absorption

Lineare Absorption wird im folgenden behandelt, um zu zeigen, wie die MCWF-Methode zu modifizieren ist, wenn ausschließlich nicht-diagonale elektronische Beiträge in Betracht kommen. Der lineare Absorptionskoeffizient  $\alpha(\omega)$  ist — wie allgemein bekannt — über die (halbseitig) Fourier-transformierte Dipol-Dipol-Korrelationsfunktion  $C_{d-d}^{(-)}(t)$  bestimmt. Indem man inhomogene Verbreiterung vernachlässigt, eine Orientierungsmittelung einführt und die Volumendichte des molekularen Systems mit  $n_{mol}$  bezeichnet, bekommt man (siehe z. B. [5, 70])

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi\omega n_{mol}}{3\hbar c} \operatorname{Re} \int_0^\infty dt e^{i\omega t} C_{d-d}^{(-)}(t) . \quad (4.58)$$

Falls ein molekulares System, das an eine thermische Umgebung gekoppelt ist, betrachtet wird und die optischen Übergänge (innerhalb des gewählten Frequenzbereiches) ausschließlich im molekularen System ablaufen, kann die Dipol-Dipol-Korrelationsfunktion in eine reduzierte Darstellung umgeformt werden. In dieser reduzierten Darstellung sind alle Umgebungsfreiheitsgrade im Zeitentwicklungs-Superoperator implizit enthalten, und die Zeitentwicklung wird durch die dissipative Dynamik des reduzierten (aktiven) Systems  $S$  charakterisiert. Wir erhalten den Ausdruck

$$C_{d-d}^{(-)}(t) = \operatorname{tr}_S \{ \hat{\mu} \mathcal{U}(t) (\hat{\mu}, \hat{\rho}_{eq})_- \} . \quad (4.59)$$



Hierbei ist der Zeitentwicklungs-Superoperator  $\mathcal{U}(t)$  von der Art, daß er die korrekte Lösung der Standard-Quanten-Master-Gleichung generiert. Die Spurbildung bezieht sich dabei nur auf den Zustandsraum des aktiven Systems, und der Dipoloperator wird mit  $\hat{\mu}$  bezeichnet. Zusammen mit  $\hat{\rho}_{eq}$ , d. h. dem Gleichgewichtswert für den reduzierten statistischen Operator, definiert er den Anfangswert für die dissipative Zeitentwicklung. Die angeführte Gleichung ist immer dann von Nutzen, wenn optische Absorption über die direkte Propagation eines kleinen Satzes aktiver Freiheitsgrade beschrieben werden kann. Im Rahmen dieses Zugangs umgeht man die Bestimmung der Eigenzustände des aktiven Systems. Diese Vorgehensweise ist z. B. angebracht, falls die Bewegung in einer nicht-bindenden Potentialfläche betrachtet wird (siehe z. B. [71, 72]).

Wie werden an dieser Stelle darstellen, wie die MCWF-Methode in diesem Fall funktioniert. Zu diesem Zwecke beschreiben wir das molekulare System mit Hilfe eines Zwei-Zustands-Modells mit dem elektronischen Grundzustand  $\varphi_g$  und dem angeregten Zustand  $\varphi_e$ . Der entsprechende Hamiltonian ist gegeben als

$$H_{mol} = \sum_{a=g,e} H_a(q) |\varphi_a\rangle \langle \varphi_a| . \quad (4.60)$$

$H_a$  bedeutet den jeweiligen vibronischen Hamiltonian, der vom Satz  $q = \{q_j\}$  der vibronischen Koordinaten abhängt. Desweiteren sind jegliche Diagonalelemente des Dipoloperators vernachlässigt worden, und es gilt

$$\hat{\mu} = \mathbf{d}_{eg} |\varphi_e\rangle \langle \varphi_g| + h.c. . \quad (4.61)$$

Im Sinne einer *Condon-Näherung* hängt das vektorielle Übergangs-Dipolmoment  $\mathbf{d}_{eg}$  nicht von den vibronischen Koordinaten ab. Aufgrund der obigen Angaben kann die Dipol-Dipol-Korrelationsfunktion von Gl. (4.59) dadurch vereinfacht werden, daß die Spur über den elektronischen Teil gebildet wird. Es verbleibt also die Spurbildung bzgl. des vibronischen Zustandsraumes

$$C_{d-d}^{(-)}(t) = \mathbf{d}_{ge} \text{tr}_{vib} \{ \langle \varphi_e | \hat{\sigma}(t) | \varphi_g \rangle \} + \mathbf{d}_{eg} \text{tr}_{vib} \{ \langle \varphi_g | \hat{\sigma}(t) | \varphi_e \rangle \} \quad (4.62)$$

mit

$$\hat{\sigma}(t) = \mathcal{U}(t) (\hat{\mu}, \hat{\rho}_{eq})_- . \quad (4.63)$$

Offensichtlich muß man nur nicht-diagonale reduzierte Operatoren propagieren, welche als Verallgemeinerungen von  $\hat{\rho}_{eg}$  und  $\hat{\rho}_{ge}$  (mit der Anfangsbedingung  $\hat{\sigma}(t=0) = (\hat{\mu}, \hat{\rho}_{eq})_-$ ) zu verstehen sind. Bei der Ausführung der Propagation legen wir dabei dieselbe Kopplung der aktiven Koordinaten  $q_j$  an die Reservoir-Freiheitsgrade zugrunde wie im vorangegangenen Abschn. 4.6.1. Allerdings haben wir hier Gl. (1.5) als eine Relation aufzufassen, die sich auf die beiden adiabatischen Niveaus  $\varphi_a$  statt der diabatischen Niveaus wie in der ursprünglichen Relation bezieht.

Für den dissipativen Teil von  $\hat{\rho}_{eg}$  erhalten wir den Ausdruck

$$-\langle \varphi_e | \mathcal{R}_L \hat{\rho} | \varphi_g \rangle = -\frac{1}{2} (\hat{\gamma}_e \hat{\rho}_{eg} + \hat{\rho}_{eg} \hat{\gamma}_g) . \quad (4.64)$$

Die neu eingeführten  $\hat{\gamma}$ -Operatoren lauten

$$\hat{\gamma}_a = \sum_{M,N} \Gamma_{aM \rightarrow aN} |\chi_{aM}\rangle \langle \chi_{aN}|, \quad (4.65)$$

wobei die Übergangsraten analog zu denen in Gl. (4.50) definiert sind; nur sind sie hier auf die adiabatischen elektronischen Zustände bezogen. Die Indizes  $M, N$  bedeuten den Satz vibronischer Quantenzahlen, und  $\chi_{aM}$  bezeichnet die vibronische Wellenfunktion des adiabatischen elektronischen Zustandes  $a$ . Gl. (4.64) entspricht dem nicht-diagonalen Anteil von Gl. (4.54).

Wie wir bereits im vorhergehenden Abschnitt zum Ausdruck gebracht haben, besitzt die Lindblad-Form der Dissipation, die für die nicht-diagonalen Dichtematrixelemente gültig ist, keinen Sandwich-Term, und daher werden bei einem Übergang zur MCWF-Methode auch keine Quantensprünge auftreten. Da aber Quantensprünge nicht vorhanden sind, nimmt die Norm der propagierten Wellenfunktion ab. Da dies ausschließlich für die nicht-diagonalen Dichtematrixelemente  $\hat{\rho}_{ab}$  zutrifft, kommt es zu Dephasierung.<sup>19</sup>

Am Ende dieses Abschnittes zeigen wir kurz die Berechnung der nicht-diagonalen Dichtematrixelemente auf. Wir erwähnen, daß der Anfangswert  $\hat{\rho}_{eq} = R_{eq}^{(g)} |\varphi_g\rangle \langle \varphi_g|$  den statistischen Operator des thermischen Gleichgewichts  $R_{eq}^{(g)}$  in Hinblick auf die vibronischen Zustände des elektronischen Grundzustands beinhaltet.<sup>20</sup> Wenn wir die nicht-diagonalen Matrixelemente von Gl. (4.63) benutzen, erhalten wir

$$\begin{aligned} \langle \varphi_e | \hat{\sigma}(t) | \varphi_g \rangle &= \mathbf{d}_{eg} \times \\ \exp \left\{ \left( -\frac{i}{\hbar} H_e - \hat{\gamma}_e/2 \right) t \right\} R_{eq}^{(g)} \exp \left\{ \left( \frac{i}{\hbar} H_g - \hat{\gamma}_g/2 \right) t \right\}. \end{aligned} \quad (4.66)$$

Der Gleichgewichts-statistische Operator (eines gemischten Zustands)  $R_{eq}^{(g)}$  weist die Beiträge reiner Zustände  $|\chi_{gN}\rangle \langle \chi_{gN}|$  auf, die auf einzelne vibronische Zustände des elektronischen Grundzustands projizieren. Diese Zustände werden von links mit Hilfe des effektiven Hamiltonians  $H_e - i\hbar\hat{\gamma}_e/2$  und von rechts mit Hilfe des effektiven Hamiltonians  $H_g + i\hbar\hat{\gamma}_g/2$  zeitlich propagiert. Indem man die Spur hinsichtlich der vibronischen Freiheitsgrade über die Zustände  $\chi_{eN}$  der angeregten elektronischen Zustände bildet, ermittelt man die Korrelationfunktion aus Gl. (4.62) zu

$$\begin{aligned} C_{d-d}^{(-)}(t) &= |\mathbf{d}_{ge}|^2 \sum_{M,N} \langle \chi_{eM} | \exp \left\{ \left( -\frac{i}{\hbar} E_{eM} - \frac{1}{2\tau_{eM}} \right) t \right\} | \chi_{gN} \rangle \\ &\times \langle \chi_{gN} | f(E_{gN}) \exp \left\{ \left( \frac{i}{\hbar} E_{gN} - \frac{1}{2\tau_{gN}} \right) t \right\} | \chi_{eM} \rangle. \end{aligned} \quad (4.67)$$

Der Anteil proportional  $\langle \varphi_g | \hat{\sigma}(t) | \varphi_e \rangle$  konnte dabei vernachlässigt werden, da er zu nicht-resonanten Beiträgen im Absorptionskoeffizienten führt. Inverse vibronische

<sup>19</sup> Im Gegensatz dazu gilt  $\text{tr}_{vib} \{ \hat{\rho}_{gg} + \hat{\rho}_{ee} \} = 1$ .

<sup>20</sup> Ähnlich wie in Gl. (4.55).

Lebensdauern sind dabei in Analogie zu Gl. (4.36) als  $1/\tau_{aM} = \sum_N \Gamma_{aM \rightarrow aN}$  eingeführt worden, und  $\langle \chi_{gN} | R_{eq}^{(g)} | \chi_{gN} \rangle$  ist durch die Verteilungsfunktion  $f(E_{gN})$  abgekürzt worden.

Abschließend geben wir für den Absorptionkoeffizienten das Gesamtergebnis an, indem wir den obigen Ausdruck für die Korrelationsfunktion in Gl. (4.58) einsetzen und die Integration ausführen

$$\begin{aligned} \alpha(\omega) &= \frac{4\pi\omega n_{mol}}{3\hbar c} |\mathbf{d}_{ge}|^2 \sum_{M,N} |\langle \chi_{eM} | \chi_{gN} \rangle|^2 f(E_{gN}) \\ &\times \frac{1/2\tau_{eM} + 1/2\tau_{gN}}{(\omega - (E_{eM} - E_{gN})/\hbar)^2 + (1/2\tau_{eM} + 1/2\tau_{gN})^2} . \end{aligned} \quad (4.68)$$

Dieser Ausdruck ist in der Literatur gut bekannt (siehe z. B. [70]). Insgesamt haben wir also eine Gleichung erhalten, in der die einzelnen Übergänge über verschiedene Lorentz-förmige Beiträge berücksichtigt werden.



## Teil IV

### Zwei–Teilchen–Transfer



# Kapitel 5

## Grundlagen der Zwei–Teilchen–Dynamik

### 5.1 Einführender Abschnitt

In Abschn. 1.2 wurde bereits auf die grundlegenden Eigenschaften von Teilchen-transfer-Reaktionen in molekularen Systemen eingegangen. Als Beispiele für das betreffende Quanten–Teilchen erfuhren sowohl ein Elektron, ein Proton oder ein Exziton eine Erwähnung, und wir haben dabei immer die Bedeutung des dissipativen Einflusses der Umgebung herausgestrichen. Die Beschreibung solcher Transferprozesse im Rahmen des Spin–Boson–Problems besitzt dabei in der Literatur einen bedeutenden Stellenwert und dient als am ausführlichsten untersuchter Referenzfall [11, 73]. Auf welche Weise die Kopplung an die dissipative Umgebung die Dynamik des betrachteten Teilchen–Transfers beeinträchtigt, ist vor allen Dingen für das erwähnte Spin–Boson–Problem aber auch für realistischere und komplexere Modelle ausführlich untersucht worden (siehe z. B. [74, 75]). Aber über dieses vielfach bearbeitete Themengebiet des Transfers eines einzelnen Teilchens hinausgehend besteht großes Interesse daran, zu verstehen, wie der korrelierte Transfer zweier identischer Teilchen abläuft.

Der gleichzeitig ablaufende Transfer zweier Elektronen in einem Donator–Akzeptor–Komplex ist im unmittelbar zurückliegenden Zeitraum z. B. in [77] behandelt worden. In Farbstoff–Aggregaten dagegen konnte das Vorliegen von Zwei–Exzitonen–Zuständen nachgewiesen werden [78]. Die Einbeziehung von Zwei–Exzitonen–Zuständen in die Berechnungen ist wichtig, um etwa optische Experimente an photosynthetischen Antennensystemen im Femtosekunden–Bereich interpretieren zu können [79]. Dieses sind Beispiele für Zwei–Teilchen–Austauschreaktionen. Im Rahmen der Behandlung von Zwei–Teilchen–Austauschreaktionen ist es notwendig einen theoretischen Zugang zu entwickeln, der die Teilchen–Teilchen–Korrelation und die von der molekularen Umgebung verursachte Dissipation berücksichtigt. Außerdem müssen theoretische Konzepte erarbeitet werden, damit die entsprechenden Potentialflächen für diese Zwei–Teilchen–Prozesse ermittelt werden können.

Ein weiteres Beispiel eines Zwei–Teilchen–Prozesses stellt der paarweise Wasser–

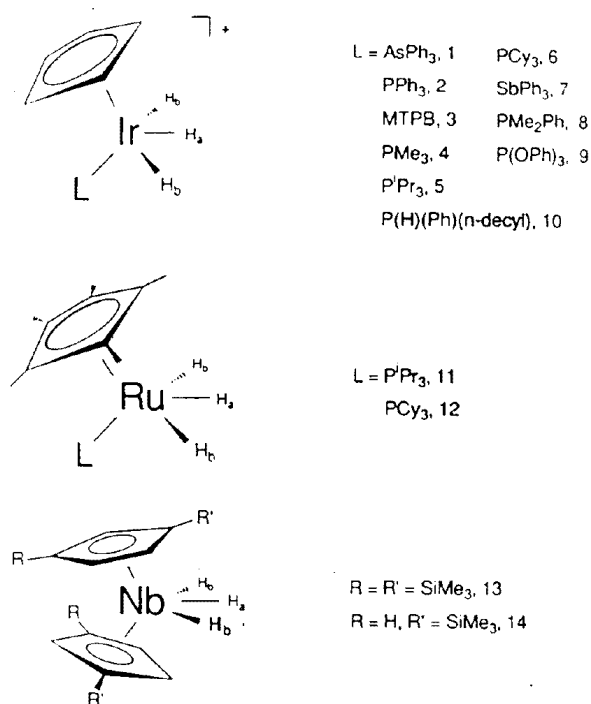


Abbildung 5.1: Verschiedene Übergangsmetall-Trihydrid-Komplexe. An den Übergangsmetallatomen sind die Molekülkomplexe, die Liganden  $L$  und die Wasserstoff-Atome  $H_a$  und  $H_b$  gebunden. Austausch findet aber nur zwischen zwei jeweils benachbarten Wasserstoff-Atomen  $H_a$  und  $H_b$  statt. Nach [76].

stoff-Austausch dar. Er ist z. B. in Benzoe-Säure-Dimeren ausgiebig sowohl experimentell als auch theoretisch untersucht worden.<sup>1</sup> Innerhalb des letzten Jahrzehntes sind darüberhinaus  $H_2$ -Dissoziationsreaktionen an Metalloberflächen verursacht durch den Einfall eines  $H_2$ -Molekularstrahls auf die betreffende Metalloberfläche zum Gegenstand vieler wissenschaftlicher Untersuchungen geworden [82]. So ist in [83, 84] die Dissoziation von  $H_2$  an Kupfer- bzw. in [85] an Wolfram-Oberflächen betrachtet worden. Bei all diesen bislang aufgeführten Arbeiten wird aber die Dynamik des Wasserstoff-Paares als ein effektives Ein-Teilchen-Problem behandelt. Sei es, daß wie in [13, 14, 15, 80] die korrelierte Bewegung des Wasserstoff-Paares durch eine reduzierte Transferkoordinate oder wie in [83, 84, 85] als Rotator mit variablem Abstand der Wasserstoff-Bindung beschrieben wird. Im Rahmen der *Surface-Hopping-Methode* 'Molecular Dynamics with Quantum Transitions' (MDQT) konnten dagegen unter Verwendung von zwei adiabatischen Zuständen je Proton multiple

<sup>1</sup> Siehe vor allem [13, 14, 15, 80] oder für Porphine z. B. [81].



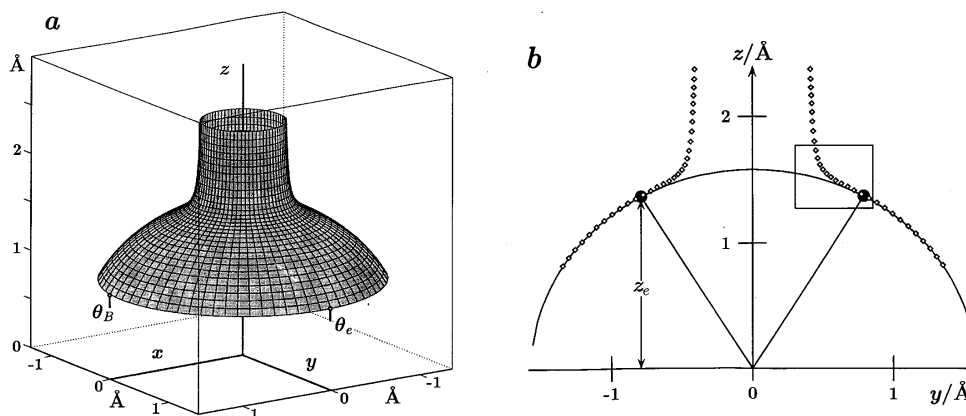


Abbildung 5.2: Bewegung des Wasserstoff-Paares auf einer Fläche gemäß der Arbeit von Scheurer *et al.* [89]. (a) Die kartesischen Koordinaten der beiden Wasserstoff-Atome haben ihren Ursprung im Übergangsmetall-Atom und besitzen die Abhängigkeit  $(x_2, y_2, z_2) = (-x_1, -y_1, z_1)$  voneinander.  $\theta_e$  und  $\theta_B$  sind die Drehwinkel in einer Gleichgewichtskonfiguration bzw. auf einem Scheitelpunkt der Potentialbarrieren (siehe Abschn. 5.2). (b) Schnitt entlang der  $z$ -Achse durch die Fläche.  $z_e$  ist der Wert für die  $z$ -Koordinate in einer Gleichgewichtskonfiguration. Nach [89].

Proton-Transferreaktionen theoretisch untersucht werden [86, 87, 88].

Außerordentliches Interesse besteht seit ca. fünfzehn Jahren an in Lösungsmitteln befindlichen Übergangsmetall-Hydrid-Komplexen (siehe Abb. 5.1). So sind viele experimentelle und theoretische Untersuchungen an solchen Übergangsmetall-Hydrid-Komplexen in kondensierter Phase vor allem deshalb angestellt worden, um Aufschluß über die darin ablaufenden Quantenaustauschprozesse der Wasserstoff-Paare zu gewinnen [76, 90, 91, 92, 93].<sup>2</sup> In diesem Zusammenhang ist vor allem die Beobachtung von außergewöhnlich großen Werten für die Kopplungskonstanten bzgl. des Austausches zwischen Wasserstoff-Paaren und ihrer starken Temperaturabhängigkeit herauszustreichen. Die geeigneten experimentellen Verfahren, um Informationen über den Wasserstoffpaar-Austausch in den gelösten Übergangsmetall-Hydriden zu erhalten, sind dabei NMR-Spektroskopie und inelastische Neutronenstreuung (INS). Die NMR-Spektroskopie ist besonders vorteilhaft, wenn die gemessene Wasserstoff-Austauschkopplungskonstante eine Größenordnung von Hz bis kHz besitzt, während die inelastische Neutronenstreuung vor allen Dingen verwendet wird, falls die Kopplungskonstante im Bereich GHz bis THz liegt.<sup>3</sup>

<sup>2</sup> Es sind auch Austauschprozesse in einzeln oder mehrfach deuterierten Übergangsmetall-Hydrid-Komplexen betrachtet worden [94].

<sup>3</sup> Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie ist auch die Druck-Abhängigkeit der Wasserstoff-Austauschkopplungskonstante für ein Übergangsmetall-Trihydrid gemessen worden [95].

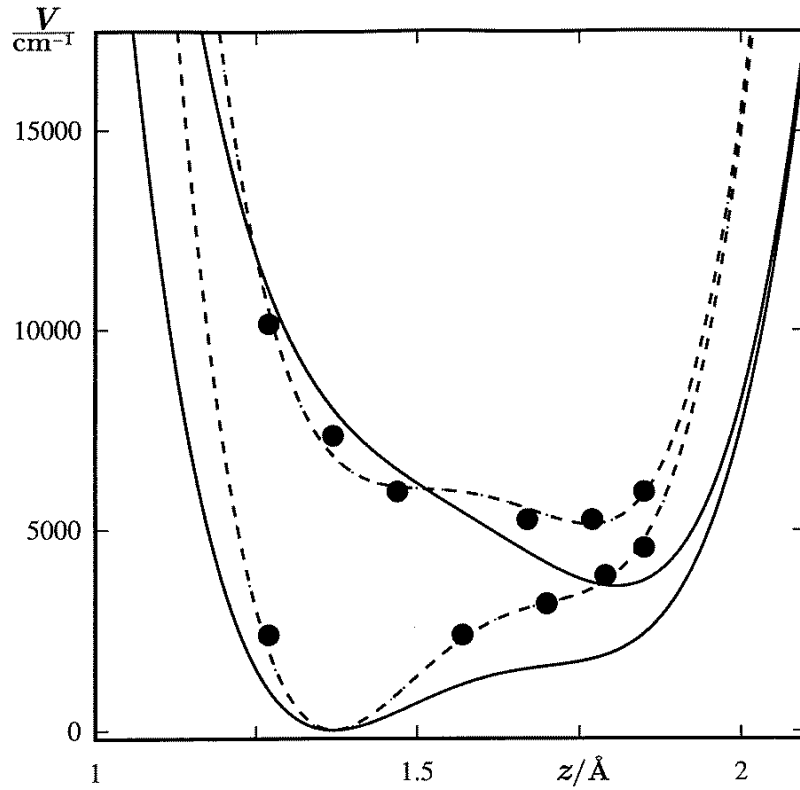


Abbildung 5.3: Profil der Potentialfläche in den Gleichgewichtskonfigurationen (untere Kurven) und auf den Scheitelpunkten der Potentialbarrieren (obere Kurven). Dabei nähern die gestrichelten Kurven die durch Punkte dargestellten Daten an, die in [96] für  $[cp(PH_3)IrH_3]^+$  veröffentlicht worden sind, während die durchgezogenen Kurven an die experimentell bestimmten Werte von [92] für  $[cp(PPh_3)IrH_3]^+$  angepaßt sind. Nach [89].

Scheurer *et al.* haben ein zweidimensionales Modell für den paarweisen Wasserstoff-Austausch im Übergangsmetall-Trihydrid-Komplex  $[cp(PPh_3)IrH_3]^+$  vorgestellt [89]. In vielen Untersuchungen wird die Dynamik des austauschenden Wasserstoff-Paares in Übergangsmetall-Hydrid-Komplexen in einem Modell mit nur einem Freiheitsgrad behandelt (siehe z. B. [97, 98, 99]). Im Unterschied dazu wird in der Arbeit von Scheurer *et al.* für den Fall des Übergangsmetall-Trihydrid-Komplexes  $[cp(PPh_3)IrH_3]^+$  die Bewegung des betreffenden Wasserstoff-Paares in zwei Freiheitsgraden berechnet. Und zwar wird dort die Rotation des Wasserstoff-Paares um die Achse<sup>4</sup>, die durch das Übergangsmetall-Atom und der Mitte der gedachten Verbindungslinie zwischen den beiden Wasserstoff-Atomen verläuft, mittels eines Drehwinkels  $\theta$  beschrieben, während eine zweite Variable  $\beta$  den Winkel

<sup>4</sup> Diese Rotationsachse stimmt mit der  $z$ -Achse von Abb. 5.2 überein.

zwischen der vorgenannten Drehachse und einem Wasserstoff-Atom abträgt (siehe Abb. 5.2). Damit wird der Abstand zwischen den beiden zu betrachtenden Wasserstoff-Atomen als variabel betrachtet. Es wird in der genannten Arbeit davon ausgegangen, daß sich die beiden austauschenden Wasserstoff-Atome bzgl. der Drehachse immer exakt gegenüberstehen. Scheurer *et al.* stützen sich bei der Entwicklung dieses Modells für den Wasserstoff-Austausch auf Daten, die von Jarid *et al.* [96] durch *ab-initio*-Rechnungen für  $[cp(PH_3)IrH_3]^+$ -Komplexe ermittelt worden sind. Diese Daten sind außerdem an die in [92] experimentell bestimmten Werte für den  $[cp(PPh_3)IrH_3]^+$ -Komplex angepaßt worden. In [96] ist der Reaktionsweg, der nicht einer reinen Kreisbewegung entspricht, auf der errechneten Potentialfläche angegeben worden. Auf einem diskretisierten Gitter, das sehr gut für die durchgeführten numerischen Rechnungen geeignet ist, beschreiben Scheurer *et al.* die Dynamik des Wasserstoff-Paares auf der in Abb. 5.2 dargestellten Fläche. Die Bewegung des Wasserstoff-Paares entspricht einer Rotation um die durch das Übergangsmetall-Atom verlaufende Drehachse mit veränderlichem Abstand der Wasserstoff-Atome voneinander. Es handelt sich um eine effektive Ein-Teilchen-Bewegung in zwei Freiheitsgraden. Unter Verwendung dieses Modellsystems und der Anpassung verschiedener Modellparameter errechnen Scheurer *et al.* für den in Lösungsmittel befindlichen  $[cp(PPh_3)IrH_3]^+$ -Komplex den Verlauf der dazugehörigen Wasserstoff-Kopplungskonstante in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Ergebnisse sind in hinreichend guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Werten für diese Größe, die mittels NMR-spektroskopischen Untersuchungen bestimmt worden sind [92].

Wir werden im folgenden Betrachtungen zum  $[cp(PPh_3)IrH_3]^+$ -Komplex in Lösung anstellen. Der Grund dafür ist, daß das von Scheurer *et al.* entwickelte Modell sehr gut an die durch theoretische und experimentelle Untersuchungen ermittelten Bedingungen für den paarweisen Wasserstoff-Austausch im gelösten  $[cp(PPh_3)IrH_3]^+$ -Komplex angepasst ist. Deshalb greifen wir bei dem von uns zu entwickelnden Modellsystem teilweise auf das Scheurer-Modell zurück. Wir wollen aber hier Effekte berücksichtigen, die darauf zurückzuführen sind, daß es sich bei dem Wasserstoff-Austauschprozess um ein quantenmechanisches Zwei-Körper-Problem handelt. Daher behandeln wir die Dynamik des paarweisen Wasserstoff-Austausches im  $[cp(PPh_3)IrH_3]^+$ -Komplex nicht als effektives Ein-Teilchen-Problem, sondern stellen ein Modell auf, das den Zwei-Teilchen-Eigenschaften dieses Systems gerecht wird. Aus diesem Grund werden die beiden austauschenden Wasserstoff-Atome als unabhängige quantenmechanische Teilchen betrachtet, zwischen denen allerdings eine gegenseitige Wechselwirkung besteht. Ein Teil dieser Wechselwirkung resultiert dabei natürlich auch aus der Berücksichtigung des *Pauli-Prinzips*. Damit das zu behandelnde Modell trotz dieses Ansatzes numerisch noch im Rahmen der uns zur Verfügung stehenden Möglichkeiten bleibt, beschreiben wir die Dynamik jedes einzelnen betrachteten Wasserstoff-Atoms in je einem einzigen Freiheitsgrad.

Das von uns zu entwickelnde Modell für den Wasserstoff-Austauschprozess im  $[cp(PPh_3)IrH_3]^+$ -Komplex wird daher insgesamt zwei Freiheitsgrade aufweisen. Für dieses System berechnen wir die zugehörigen Energieeigenwerte und Energieeigenzustände. Im Anschluß daran werden wir ausgewählte Anfangszustände unter der

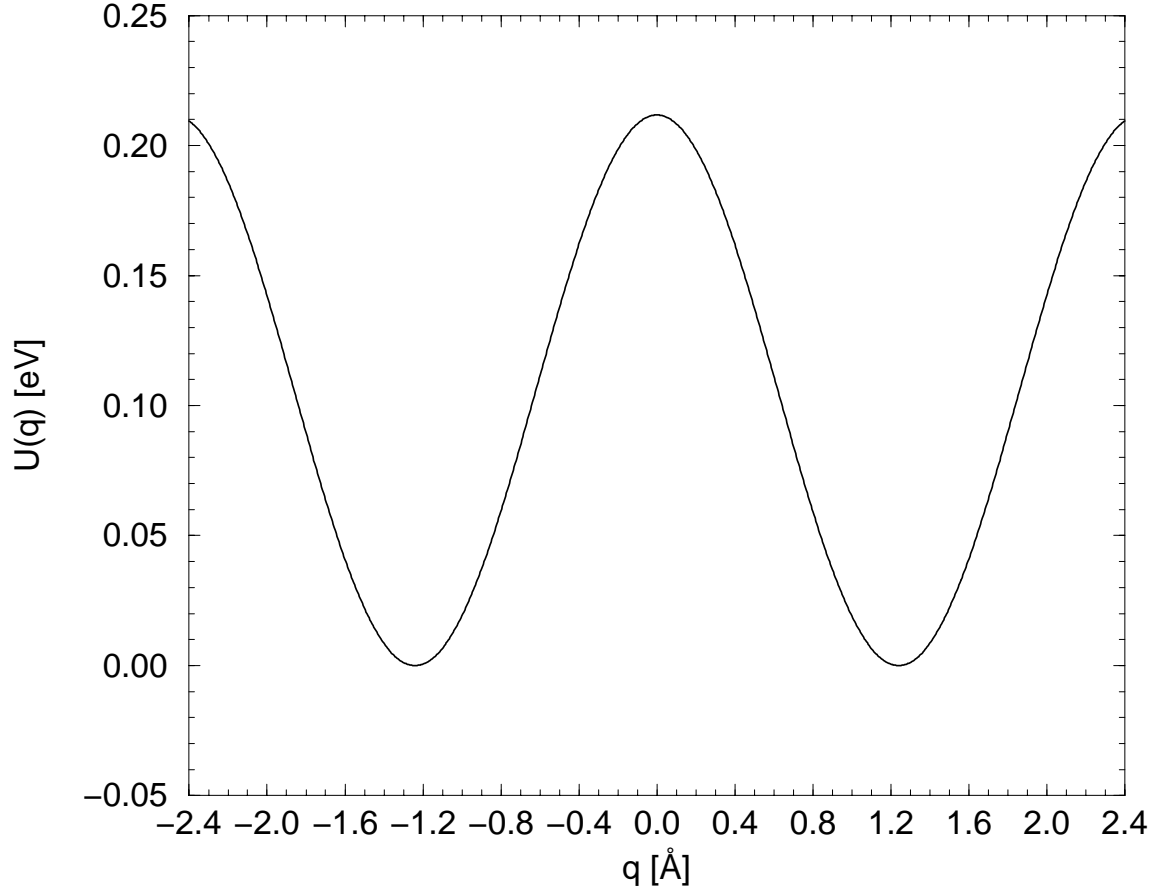


Abbildung 5.4: Ein-Teilchen-Potential  $U(q)$ . Die Parameter sind  $U_{bar} = 0.212\text{eV}$  und  $d_{HH} = 1.580 \text{ \AA}$ . (Aufgrund der Relation  $q = r_0\phi$  setzt sich  $U(q)$  periodisch mit der Periode  $2\pi r_0 = 4.964 \text{ \AA}$  fort.)

Annahme einer dissipationsfreien zeitlichen Entwicklung propagieren. Die Simulation eines NMR-spektroskopischen Experiments erfolgt im Rahmen dieser Arbeit nicht. Vielmehr werden wir in Kapitel 6 INS-Spektren für unser Modell des in einem Lösungsmittel befindlichen Übergangsmetall-Hydrid-Komplexes  $[cp(PPh_3)IrH_3]^+$  berechnen.

## 5.2 Modellbildung

Der Hamiltonian  $H$  beschreibe die Bewegung der zwei wechselwirkenden Wasserstoff-Atome innerhalb des  $[cp(PPh_3)IrH_3]^+$ -Komplexes. Wenn wir davon ausgehen, daß für dieses Molekül die adiabatischen elektronischen Zustände  $|\phi_a\rangle$  vorliegen, lautet die allgemeingültigste Form für  $H$

$$H = \sum_{a,b} \left( \delta_{a,b} \{T + U_a(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)\} + \Theta_{ab} \right) |\phi_a\rangle \langle \phi_b|. \quad (5.1)$$

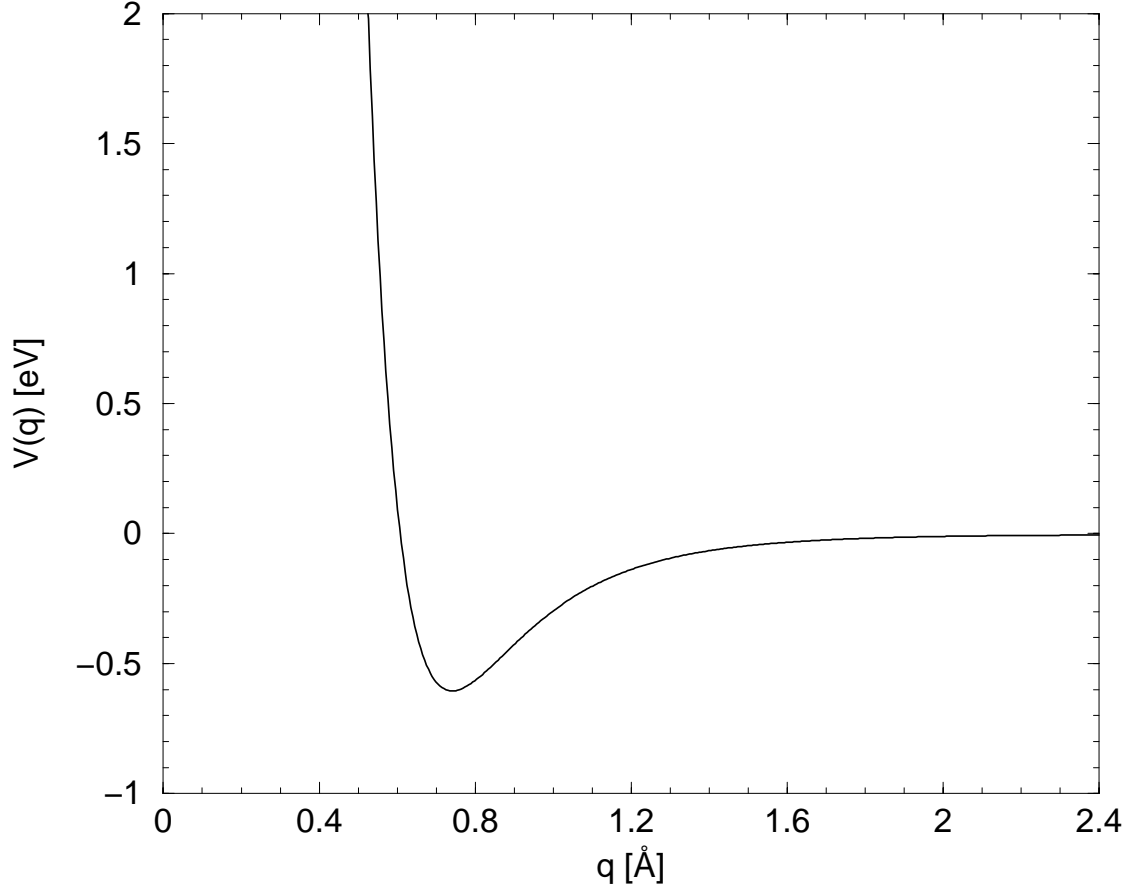


Abbildung 5.5: Wechselwirkungspotential  $V_{int}(q)$ . Die zugehörigen Parameter lauten  $q_0 = 0.570 \text{ Å}$ ,  $c_r = 0.270 eV \text{ Å}^{12}$  und  $c_a = 0.809 eV \text{ Å}^6$ . (Aufgrund der Relation  $q = r_0 \phi$  setzt sich  $V_{int}(q)$  periodisch mit der Periode  $2\pi r_0 = 4.964 \text{ Å}$  fort.)

Sie beinhaltet die Ortsvektoren  $\mathbf{q}_1$  und  $\mathbf{q}_2$  der zwei Wasserstoff-Kerne in den unterschiedlichen elektronischen Potentialflächen  $U_a$  unter Berücksichtigung der nicht-adiabatischen Kopplung  $\Theta_{ab}$ . Weil wir, wie wir schon in Abschn. 5.1 erwähnt haben, die Dynamik jedes einzelnen Teilchens in je einem einzigen Freiheitsgrad beschreiben, gehen wir im folgenden vom Vektor  $\mathbf{q}_j$  zur einfachen Koordinate  $q_j$  über. Die Potentialflächen werden von den Elektronen der betrachteten beiden Wasserstoff-Atome und den übrigen Elektronen des Gesamtmoleküls gebildet.

Im Rahmen der Beschreibung von Wasserstoff-Austausch- bzw. Wasserstoff-Transferreaktionen können Beiträge von elektronisch angeregten Zuständen bei den anzustellenden Betrachtungen in guter Näherung vernachlässigt werden. Wir setzen daher für den Wasserstoff-Austausch im  $[cp(PPh_3)IrH_3]^+$ -Komplex die folgende Form des Hamiltonians an<sup>5</sup>

$$H_{II}(q_1, q_2) = T_{II} + U_{ges}(q_1, q_2) = H_{II}^{(0)}(q_1, q_2) + V_{int}(q_1 - q_2). \quad (5.2)$$

<sup>5</sup> Index *II* steht für Zwei-Teilchen-Beitrag.

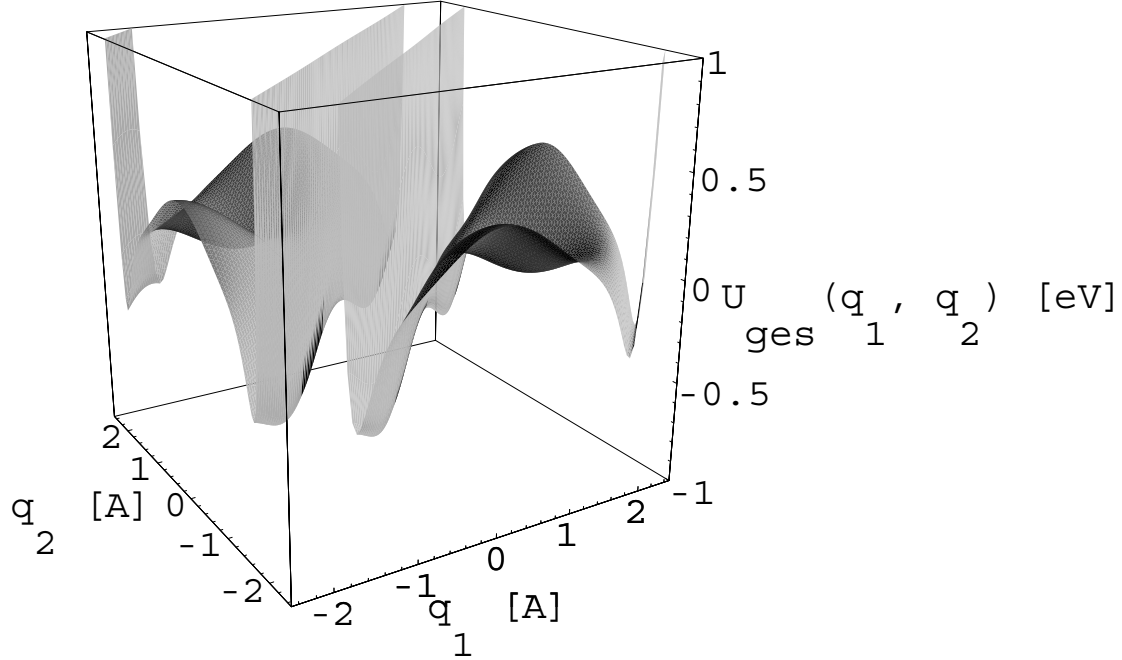


Abbildung 5.6: Zwei-Teilchen-Potential  $U_{ges}(q_1, q_2)$ . Es beinhaltet das in den Abbn. 5.4 und 5.5 dargestellte Ein-Teilchen-Potential  $U(q)$  und das Wechselwirkungspotential  $V_{int}(q)$  mit den dort angegebenen Parametern. (Aufgrund der Relation  $q_j = r_0\phi_j$  setzt sich  $U_{ges}(q_1, q_2)$  in jeder Koordinate periodisch mit der Periode  $2\pi r_0 = 4.964 \text{ \AA}$  fort.)

$T_{II}$  und  $U_{ges}(q_1, q_2)$  sind der kinetische bzw. potentielle Beitrag.  $U_{ges}(q_1, q_2)$  beschreibt dabei das Resultat quantenchemischer Rechnungen in genäherter Form [92, 96]. Wir spalten aber den Hamiltonian  $H_{II}(q_1, q_2)$  auf der rechten Seite von Gl. (5.2) in der Art auf, daß wir den Anteil, der von der gegenseitigen Wechselwirkung der betrachteten Wasserstoff-Atome unbeeinflusst ist, zu  $H_{II}^{(0)}(q_1, q_2)$  zusammenfassen. Hingegen bezeichnen wir den Teil des Gesamt-Hamiltonians, der die bestehende Kopplung zwischen den beiden Teilchen wiedergibt, mit  $V_{int}(q_1 - q_2)$ . Für den ersten Term auf der rechten Seite von Gl. (5.2) gilt

$$H_{II}^{(0)}(q_1, q_2) = \sum_{j=1,2} H_I(q_j) \quad (5.3)$$

mit dem Ein-Teilchen-Hamiltonian  $H_I(q_j) = T_I + U(q_j)$ . Er bestimmt die Bewegung eines einzelnen isolierten Wasserstoff-Atoms innerhalb der vorgegebenen Potentialfläche  $U$ , wobei  $T_I$  für den kinetischen Ein-Teilchen-Anteil stehe. Die Wechselwirkung  $V_{int}(q_1 - q_2)$  zwischen den beiden Wasserstoff-Atomen im zweiten Teil von Gl. (5.2) wird in geeigneter Weise festgelegt. Wir erwähnen, daß die Aufspaltung von  $U_{ges}$  in die Summe der Potentialflächen  $U$  und der Wechselwirkung  $V_{int}$  nicht eindeutig ist. Vielmehr machen wir Annahmen zum jeweiligen Verlauf der Potentiale, auf die wir im folgenden eingehen werden. Das Vorgehen bei dieser Art der Dia-

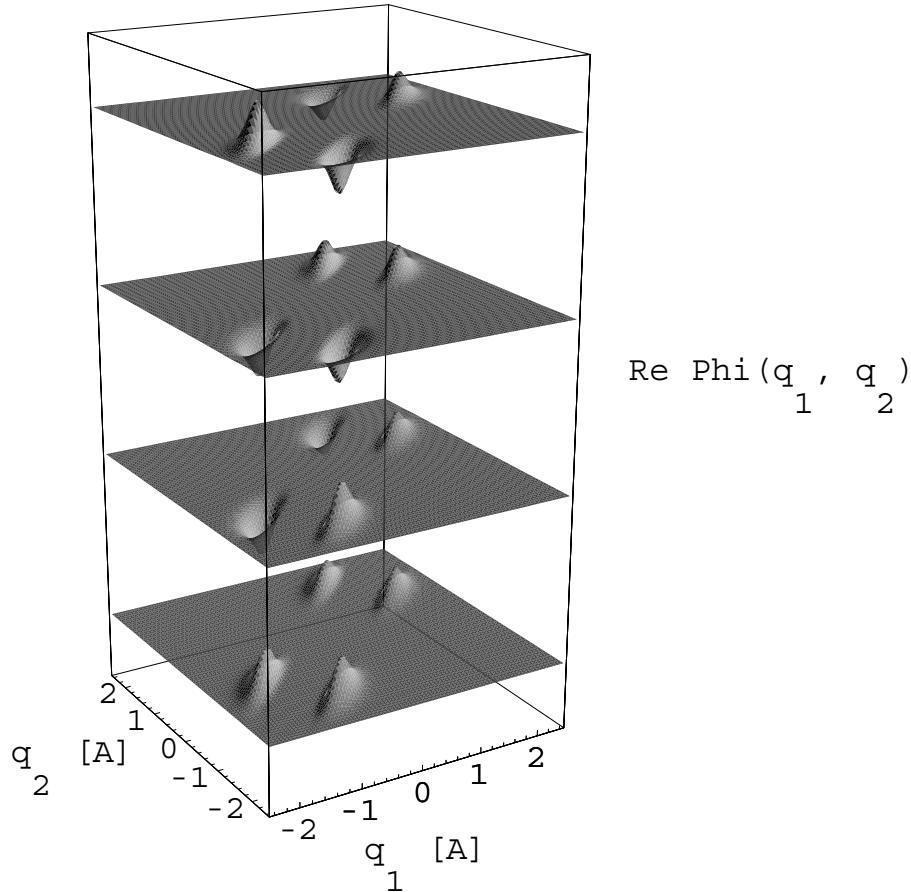


Abbildung 5.7: Die vier niedrigsten Energieeigenzustände  $\Phi_{\alpha=1,S=0}$ ,  $\Phi_{\alpha=1,S=1}$ ,  $\Phi_{\alpha=2,S=0}$  und  $\Phi_{\alpha=2,S=1}$  des Zwei-Teilchen-Hamiltonians Gl. (5.2). Der energetisch tiefste Zustand ist der untere Teil der Abbildung. Die anderen Zustände folgen in der Reihenfolge ihrer Eigenenergien von unten nach oben. (Aufgrund der Relation  $q_j = r_0 \phi_j$  setzt sich  $\Phi_{\alpha,S}(q_1, q_2)$  in jeder Koordinate periodisch mit der Periode  $2\pi r_0 = 4.964 \text{ \AA}$  fort.)

batisierung des Hamiltonians ist in der Elektrontransfer-Theorie allgemein bekannt [5, 100].

Wie bereits in Abschn. 5.1 dargelegt, greifen wir bei unserem Modell für den Austauschmechanismus auf Sachverhalte zurück, die Scheurer *et al.* [89] in ihrer Arbeit beschrieben haben. In dem dort verwendeten Modellsystem führt — wie bereits erwähnt — das Wasserstoff-Paar eine Bewegung auf der in Abb. 5.2 dargestellten Fläche durch, wobei sich die beiden Wasserstoff-Atome immer bzgl. der durch das Übergangsmetall-Atom verlaufenden Drehachse exakt gegenüberstehen. Die in Abb. 5.2 durch  $\theta_e$  bzw.  $z_e$  gekennzeichneten Positionen des Wasserstoff-Paares auf dieser Fläche entsprechen dabei den Gleichgewichtskonfigurationen, d. h. an diesen Stellen besitzt die zugeordnete Potentialfläche Minimumsstellen (siehe Abb. 5.3). Der Abstand zwischen den beiden Wasserstoff-Atomen nimmt in diesen Gleichge-



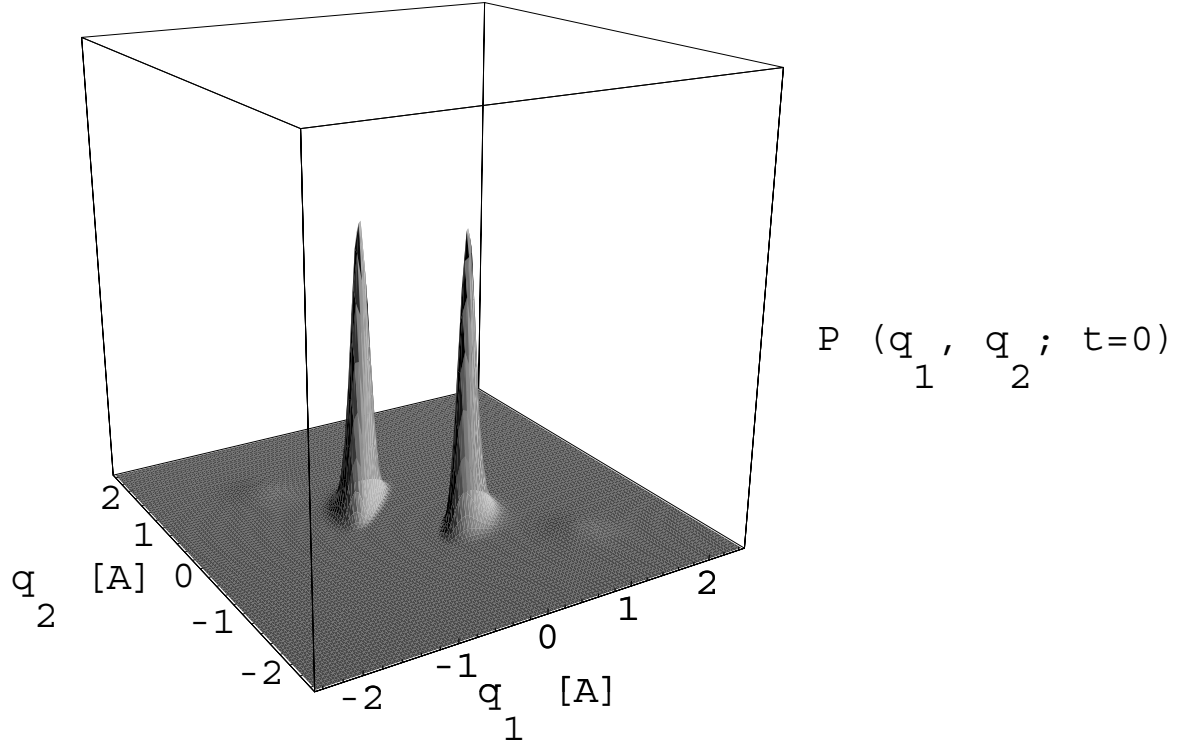


Abbildung 5.8: Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte  $P(q_1, q_2; t = 0)$  des ersten betrachteten Anfangszustandes. (Aufgrund der Relation  $q_j = r_0 \phi_j$  setzt sich  $P(q_1, q_2; t = 0)$  in jeder Koordinate periodisch mit der Periode  $2\pi r_0 = 4.964 \text{ \AA}$  fort.)

wichtskonfigurationen den Wert  $d_{HH} = 1.580 \text{ \AA}$  an. An den Stellen  $\theta_B$ , die sich bzgl. der Rotation des Wasserstoff-Paares genau um die Werte  $\pm\pi/2$  von den Gleichgewichtskonfigurationen unterscheiden, weist die Potentialfläche dagegen ihre Maximumsstellen auf. Das Wasserstoff-Paar befindet sich also gerade auf den Scheitelpunkten der Potentialbarrieren. Wie anhand der Abbn. 5.2 und 5.3 zu erkennen ist, ist der Abstand zwischen den beiden Wasserstoff-Atomen, wenn sie sich auf diesen Scheitelpunkten befinden, deutlich verringert.

Wir haben schon in Abschn. 5.1 erläutert, daß wir in unserem Modell die Dynamik des Wasserstoff-Paares im Rahmen eines Zwei-Teilchen-Problems ermitteln und dabei die Bewegung jedes einzelnen Wasserstoff-Atoms auf einen einzigen Freiheitsgrad einschränken werden. Aufgrund der Eigenschaften, die das von Scheurer *et al.* entwickelte Modell aufweist, führe in unserem Modellsystem jedes der beiden Wasserstoff-Atome unabhängig voneinander<sup>6</sup> eine Rotationsbewegung mit dem Radius  $r_0 = d_{HH}/2 = 0.790 \text{ \AA}$  (Durchmesser  $d_{HH} = 1.580 \text{ \AA}$ ) und dem Übergangsmetall-Atom im Mittelpunkt aus. In Analogie zum Scheurer-Modell entspricht das in einer vollen Rotation durchschrittene Potential einer Doppelmulde.

<sup>6</sup> Abgesehen von der noch noch zu diskutierenden Wechselwirkung  $V$  aus Gl. (5.2).



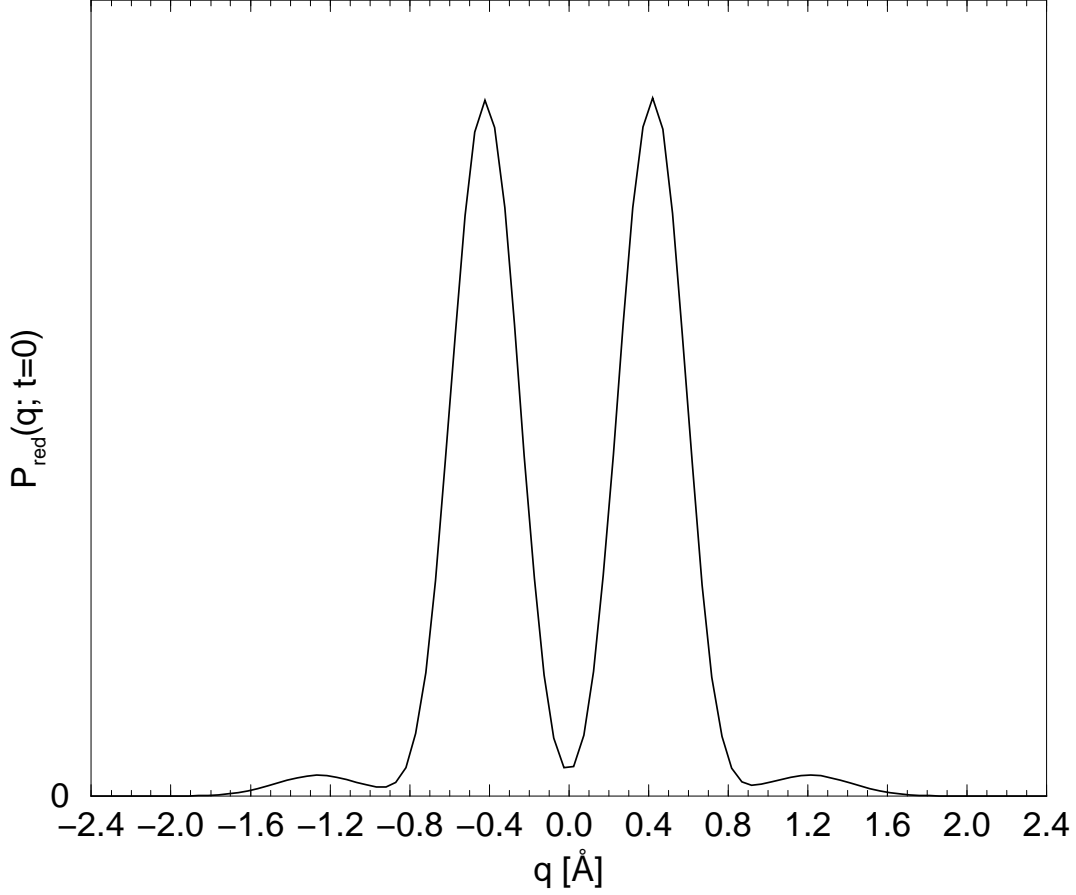


Abbildung 5.9: Reduzierte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte  $P_{red}(q; t = 0)$  des ersten Anfangszustandes (siehe Abb. 5.8). (Aufgrund der Relation  $q = r_0\phi$  setzt sich  $P_{red}(q; t = 0)$  periodisch mit der Periode  $2\pi r_0 = 4.964 \text{ \AA}$  fort.)

Die Barrierenhöhe  $U_{bar}$  ist dabei gerade halb so groß, wie die Differenz der Potentialminima der in Abb. 5.3 dargestellten Schnitte (entlang  $z$ ) der Potentialfläche des Scheurer-Modells an den Stellen  $\theta_e$  bzw.  $\theta_B$ . Sie beträgt  $U_{bar} = 0.212 \text{ eV}$ .<sup>7</sup> Den Anteil der potentiellen Energie des Ein-Teilchen-Hamiltonians  $H_I$  von Gl. (5.3) bestimmen wir daher zu (siehe Abb. 5.4)

$$U(q) = U_{bar} \cos^2\left(\frac{2q}{d_{HH}}\right). \quad (5.4)$$

Die Variable  $q = r_0\phi$  steht dabei für die Bogenlänge der Wegstrecke, die das betrachtete Wasserstoffatom bei der Rotationsbewegung zurücklegt, wobei  $\phi$  der Azimut der Rotation ist. Der kinetische Teil  $T_I$  von  $H_I$  berücksichtigt, daß es sich bei der Bewegung um eine Rotation handelt. Denn in Kugelkoordinaten läßt sich der

<sup>7</sup> Die Hälfte dieser Energiedifferenz für die Barrierenhöhe in unserem Modell wird aus dem Grund gewählt, da sich der wechselwirkungsfreie Anteil des Hamiltonians aus der Summe beider Ein-Teilchen-Hamiltonian zusammensetzt (siehe Gl. (5.3)).

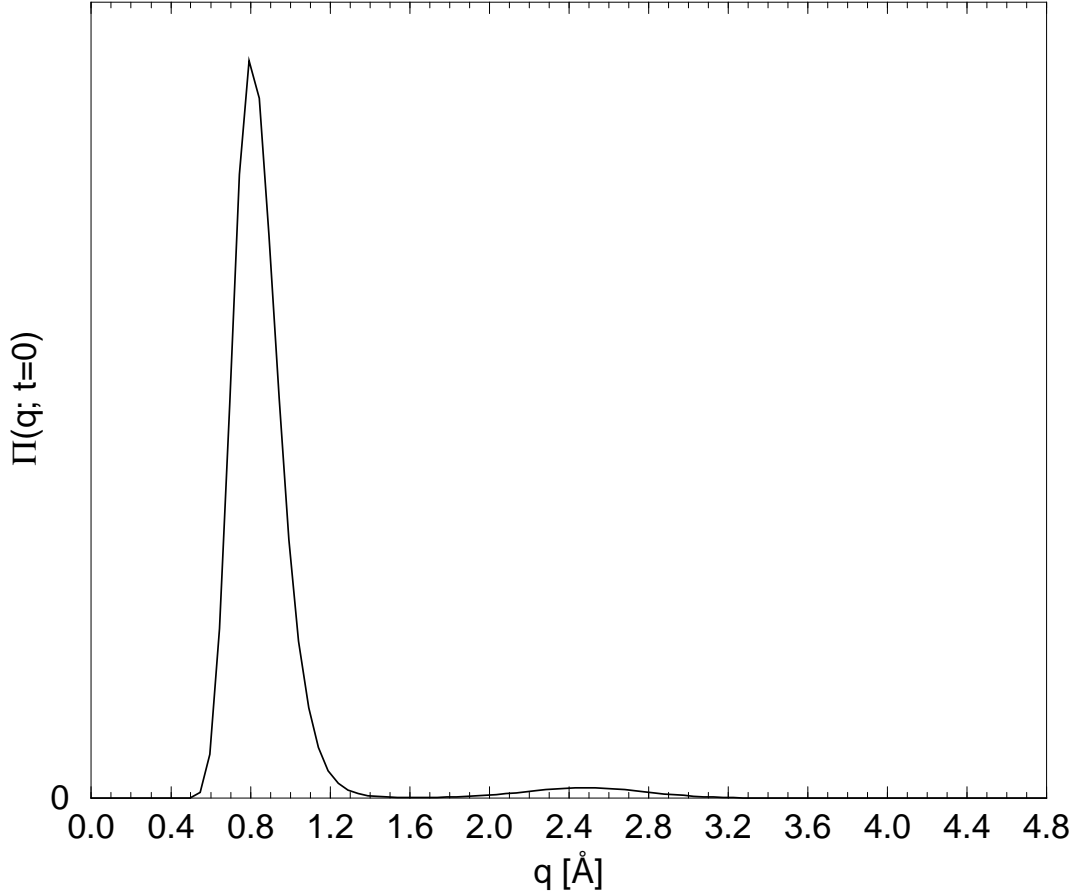


Abbildung 5.10: Separationswahrscheinlichkeitsdichte  $\Pi(q; t = 0)$  des ersten Anfangszustandes (siehe Abb. 5.8). (Aufgrund der Relation  $q = r_0\phi$  setzt sich  $\Pi(q; t = 0)$  periodisch mit der Periode  $2\pi r_0 = 4.964 \text{ \AA}$  fort.)

Laplace-Operator  $\Delta$  wie folgt schreiben

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left( \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right), \quad (5.5)$$

mit Radius  $r$  und Polarwinkel  $\theta$  [101]. Radius und Polarwinkel nehmen aber die festen Werte  $r = r_0$  bzw.  $\theta = \pi/2$  an, weshalb nur der Anteil  $\Delta = \frac{1}{r_0^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} = \frac{\partial^2}{\partial q^2}$  in Gl. (5.5) übrigbleibt.

Den Wechselwirkungsterm zwischen den beiden Wasserstoff-Atomen  $V = V_{int}(q_1 - q_2)$  aus Gl. (5.2) wählen wir in der Art, daß er in seinem Verlauf dem *Lennard-Jones-Potential* für das Wasserstoff-Molekül entspricht [102, 103]

$$V_{int}(q) = \frac{c_r}{(q_0^2 + q^2)^6} - \frac{c_a}{(q_0^2 + q^2)^3}. \quad (5.6)$$

Das Wechselwirkungspotential besitzt ein Minimum bei der Gleichgewichts-Bindungslänge  $R_0 = 0.750 \text{ \AA}$  des  $H_2$ -Moleküls (siehe Abb. 5.5) [104]. Um Divergenzen

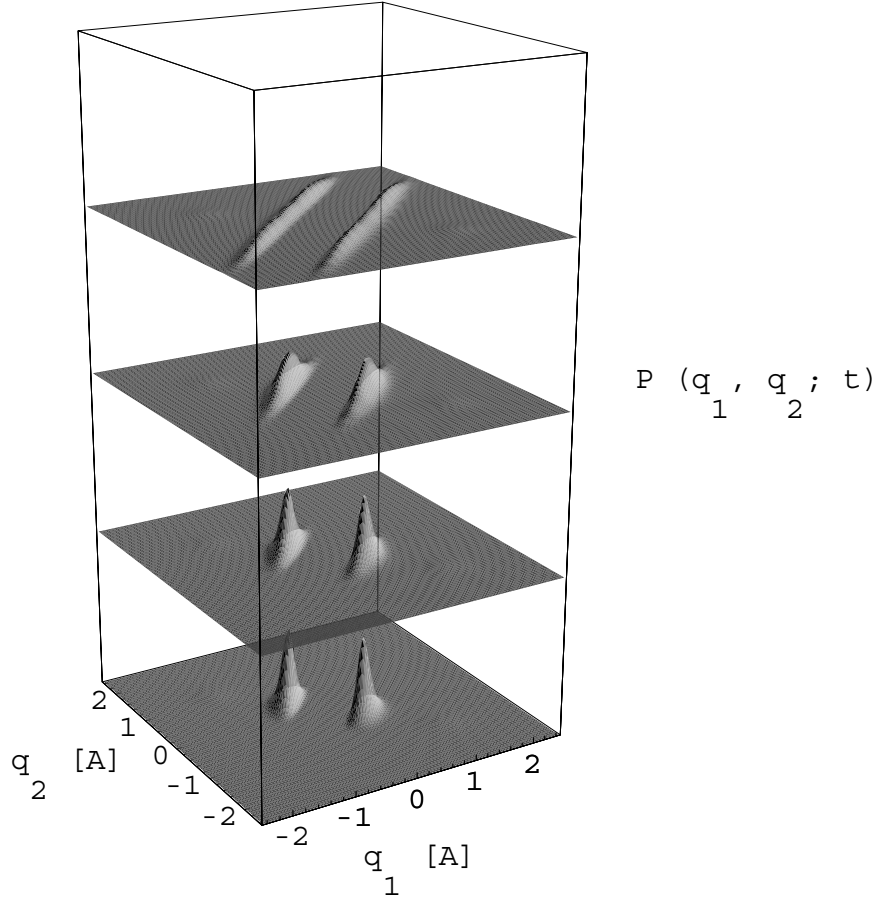


Abbildung 5.11: Zeitlich propagierte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte  $P(q_1, q_2; t)$  des ersten Anfangszustandes für die Zeitpunkte  $t = 0\text{ fs}$ ,  $t = 10\text{ fs}$ ,  $t = 20\text{ fs}$  und  $t = 40\text{ fs}$  (von unten nach oben). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte des Anfangszustands ist dabei der untere Teil der Abbildung. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten für die anderen Zeitpunkte folgen in zeitlicher Reihenfolge. (Aufgrund der Relation  $q_j = r_0\phi_j$  setzt sich  $P(q_1, q_2; t)$  in jeder Koordinate periodisch mit der Periode  $2\pi r_0 = 4.964\text{ Å}$  fort.)

zu vermeiden, ist vergleichbar zum *Ohno-Potential* eine Konstante  $q_0$  eingeführt worden [105, 106].

Der Wechselwirkungsterm  $V_{int}(q_1 - q_2)$  bestimmt zusammen mit den Ein-Teilchen-Potentialen  $U(q_j)$  ( $j = 1, 2$ ) die Potentialfläche, auf der die Zwei-Teilchen-Dynamik abläuft. Die Potentialfläche ist in Abb. 5.6 für den von uns behandelten Fall dargestellt.

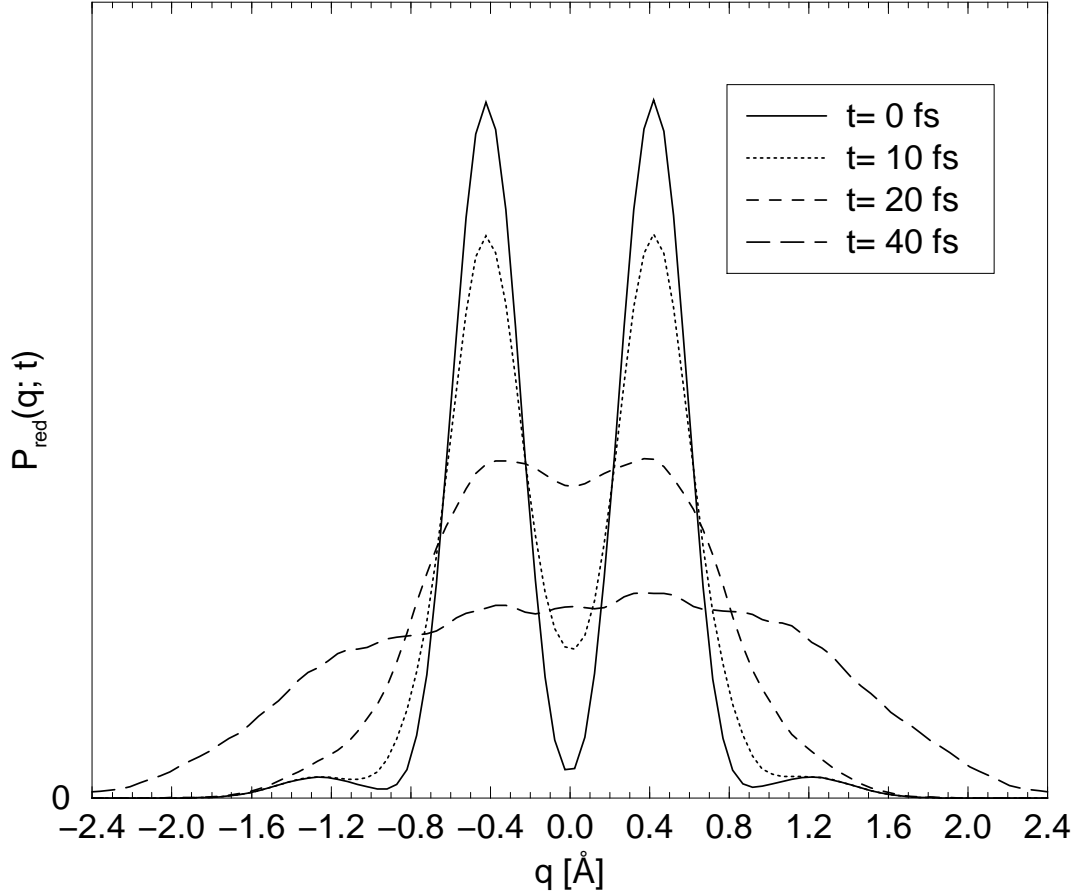


Abbildung 5.12: Reduzierte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte  $P_{red}(q; t)$  der zeitlich propagierten Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte  $P(q_1, q_2; t)$  des ersten Anfangszustandes für die Zeitpunkte  $t = 0\text{ fs}$ ,  $t = 10\text{ fs}$ ,  $t = 20\text{ fs}$  und  $t = 40\text{ fs}$  (siehe Abb. 5.11). (Aufgrund der Relation  $q = r_0\phi$  setzt sich  $P_{red}(q; t)$  periodisch mit der Periode  $2\pi r_0 = 4.964\text{ Å}$  fort.)

### 5.3 Energieeigenzustände des Zwei-Teilchen-Hamiltonians

In diesem Abschnitt berechnen wir einen genügend großen Satz an Energieeigenwerten und Energieeigenzuständen des Hamiltonians Gl. (5.2) für das von uns beschriebene Modell des Wasserstoff-Austausches im  $[cp(PPh_3)IrH_3]^+$ -Komplex, um in Abschn. 5.4 für den speziellen Fall der dissipationsfreien zeitlichen Entwicklung des betrachteten Zwei-Teilchen-Problems einzelne Anfangszustände zeitlich zu propagieren. Außerdem behandeln wir in Kapitel 6 inelastische Neutronenstreuung am hier bearbeiteten Modell des Übergangsmetall-Hydrid-Komplexes. Dabei greifen wir ebenfalls auf die Eigenwerte und -zustände zurück. Bei der Betrachtung der zugehörigen stationären Schrödinger-Gleichung müssen wir beachten, daß es sich dabei um Austauschreaktionen zweier identischer Teilchen mit Kernspin  $1/2$  handelt.

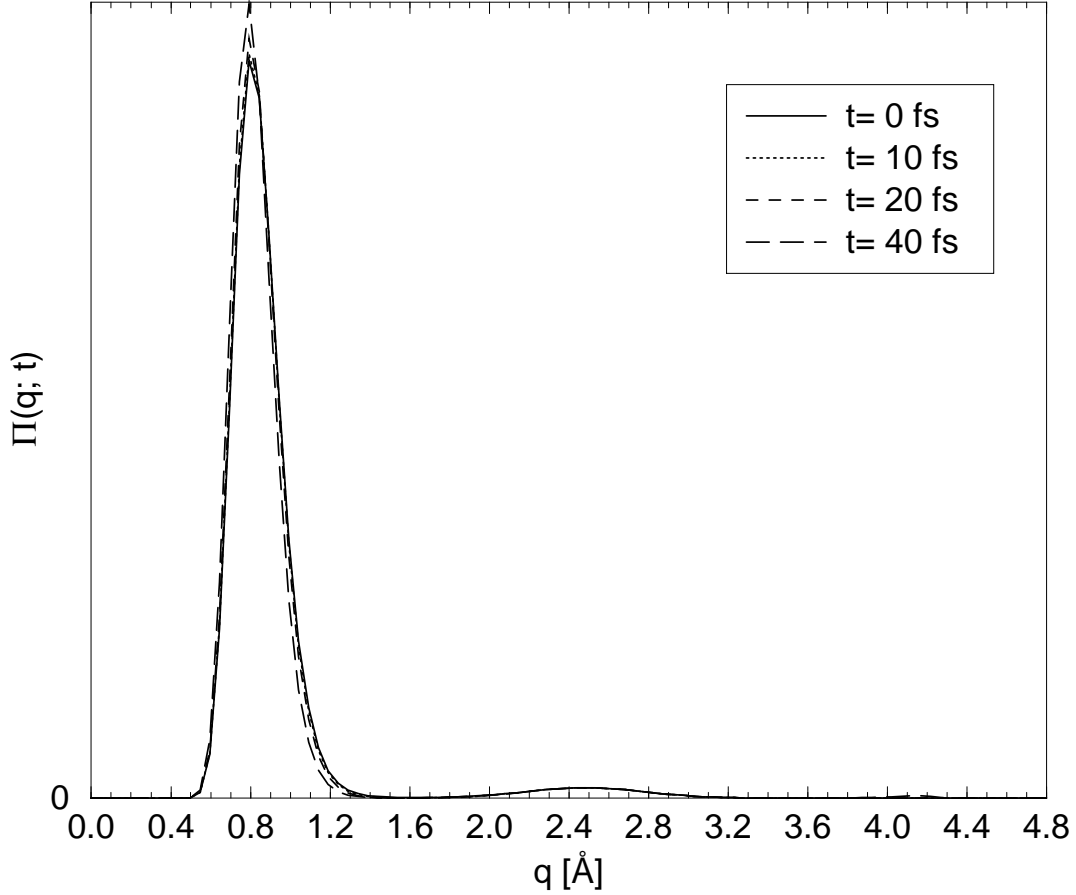


Abbildung 5.13: Separationswahrscheinlichkeitsdichte  $\Pi(q; t)$  der zeitlich propagierten Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte  $P(q_1, q_2; t)$  des ersten Anfangszustandes für die Zeitpunkte  $t = 0 \text{ fs}$ ,  $t = 10 \text{ fs}$ ,  $t = 20 \text{ fs}$  und  $t = 40 \text{ fs}$  (siehe Abb. 5.11). (Aufgrund der Relation  $q = r_0 \phi$  setzt sich  $\Pi(q; t)$  periodisch mit der Periode  $2\pi r_0 = 4.964 \text{ \AA}$  fort.)

Wie allgemein bekannt ist, muß die Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung daher antisymmetrisch bzgl. der Vertauschung der beiden betrachteten Wasserstoff-Atome sein. Und sie besteht aus einem räumlichen und einem Spin-Anteil [107]. Der räumliche Anteil wird durch einen Satz von Quantenzahlen  $\alpha$  festgelegt, während der Spin-Anteil durch die Quantenzahlen  $S$  des Gesamtspins und  $M$  der Projektion des Gesamtspins bestimmt wird. Im Falle  $S = 0$  ist  $M = 0$  und für den Spin-Anteil gilt  $\xi(S = 0, M = 0) = 1/\sqrt{2}(|1, \uparrow\rangle|2, \downarrow\rangle - |1, \downarrow\rangle|2, \uparrow\rangle)$ . In diesem Singulett-Zustand ist der Raumanteil  $\Phi_{\alpha, S=0}(q_1, q_2)$  symmetrisch. Dagegen sind im Falle  $S = 1$  die Einstellungen  $M = -1, 0, 1$  mit den einzelnen Triplett-Zuständen  $\xi(S = 1, M = -1) = |1, \downarrow\rangle|2, \downarrow\rangle$ ,  $\xi(S = 1, M = 0) = 1/\sqrt{2}(|1, \uparrow\rangle|2, \downarrow\rangle + |1, \downarrow\rangle|2, \uparrow\rangle)$  und  $\xi(S = 1, M = 1) = |1, \uparrow\rangle|2, \uparrow\rangle$  möglich. Da keine Spin-Bahn-Kopplung existiert, bleiben  $S$ ,  $M$  und  $\alpha$  gute Quantenzahlen. Die drei Triplett-Zustände sind

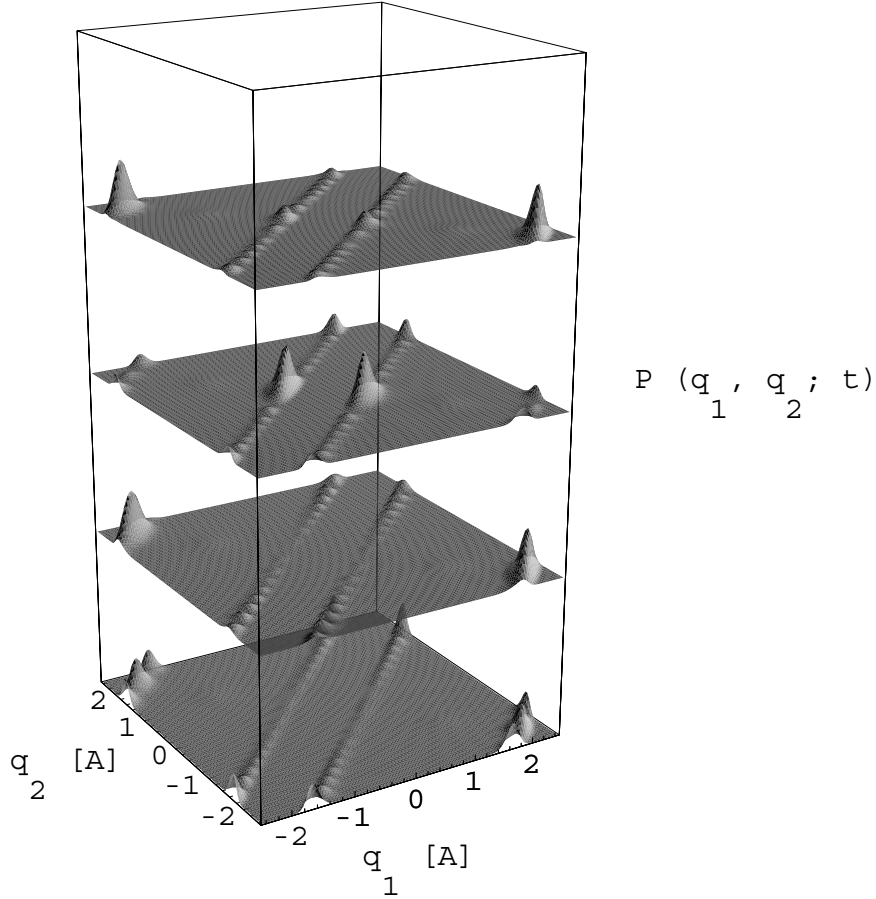


Abbildung 5.14: Zeitlich propagierte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte  $P(q_1, q_2; t)$  des ersten Anfangszustandes für die Zeitpunkte  $t = 80fs$ ,  $t = 100fs$ ,  $t = 240fs$  und  $t = 400fs$  (von unten nach oben). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte für den Zeitpunkte  $t = 80fs$  ist dabei der untere Teil der Abbildung. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten für die anderen Zeitpunkte folgen in zeitlicher Reihenfolge. (Aufgrund der Relation  $q_j = r_0\phi_j$  setzt sich  $P(q_1, q_2; t)$  in jeder Koordinate periodisch mit der Periode  $2\pi r_0 = 4.964 \text{ \AA}$  fort.)

energetisch entartet und der zugehörige räumliche Anteil  $\Phi_{\alpha, S=1}(q_1, q_2)$  ist antisymmetrisch.

Um die Energieeigenwerte und -zustände zu berechnen, führen wir im Koordinatenraum ein geeignetes Gitter ein. Wir müssen dabei beachten, daß aufgrund des Zwei-Teilchen-Charakters die Größe des tatsächlich numerisch zu behandelnden Ortsgitters quadratisch von der Anzahl  $N$  der Stützstellen abhängt, die in jeder einzelnen Teilchen-Koordinate zugrunde gelegt werden. Zur Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung benutzen wir ein besonders schnell konvergierendes Differenzen-Verfahren, das auf periodische wie auch nicht-periodische Randwertprobleme vom allgemeinen *Sturm-Liouville-Typ* angewendet werden kann. Dieses ist von *R. Meyer* in [108, 109] beschrieben und angewandt worden. Im Unterschied zu Dif-

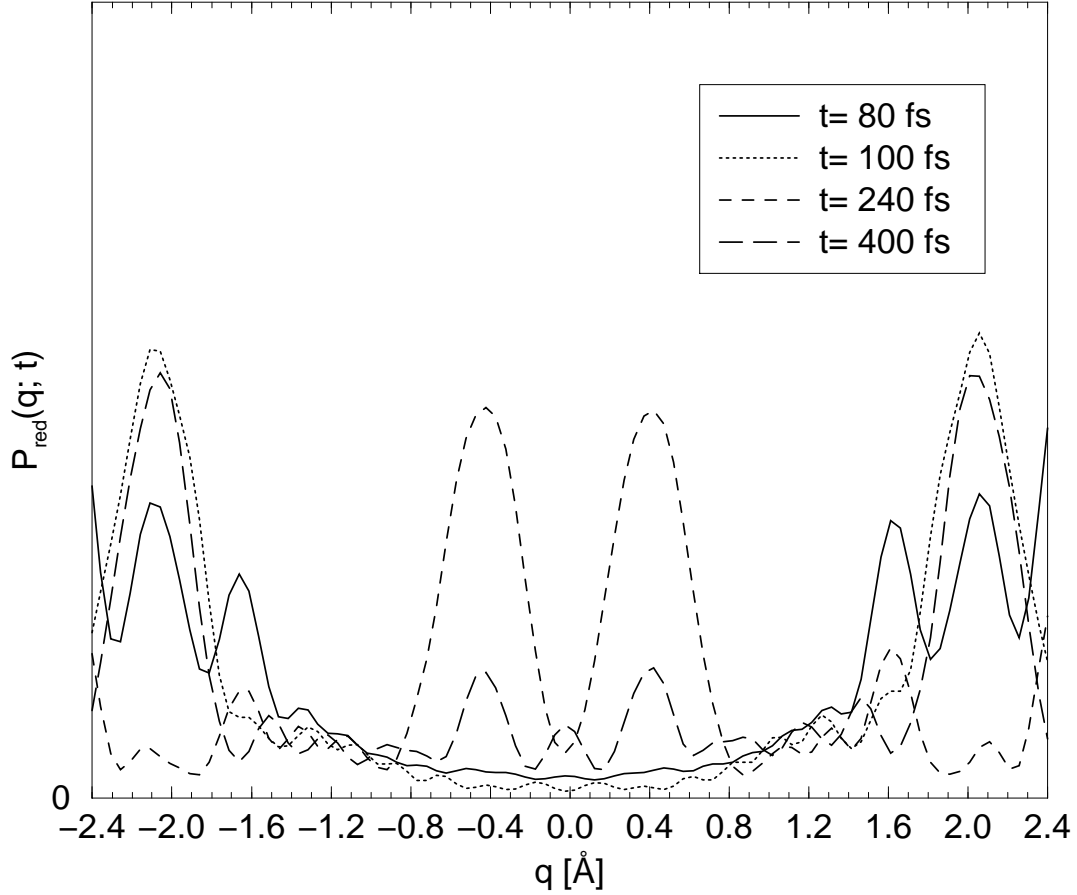


Abbildung 5.15: Reduzierte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte  $P_{red}(q; t)$  der zeitlich propagierten Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte  $P(q_1, q_2; t)$  des ersten Anfangszustandes für die Zeitpunkte  $t = 80 fs$ ,  $t = 100 fs$ ,  $t = 240 fs$  und  $t = 400 fs$  (siehe Abb. 5.14). (Aufgrund der Relation  $q = r_0\phi$  setzt sich  $P_{red}(q; t)$  periodisch mit der Periode  $2\pi r_0 = 4.964 \text{ \AA}$  fort.)

ferentiationsverfahren, die auf Interpolationspolynome zurückgreifen und die umso genauer sind, je höher die Ordnung dieser Polynome ist [110], wird hier die zu differenzierende Funktion durch Fourierreihen approximiert.

Wir wählen bei unseren Rechnungen ein in jeder Teilchen-Koordinate äquidistantes Ortsgitter mit der geraden Zahl der Stützstellen  $2N$  und das Ortsintervall  $[-\frac{L}{2}, \frac{L}{2}]$ . Die Gitterpunkte sind

$$[q_j]_k = \left(k + \frac{1}{2}\right)\Delta q = \left(k + \frac{1}{2}\right)\frac{L}{2N} \quad (k = -N, -N+1, \dots, N-1). \quad (5.7)$$

Die Matrixdarstellung des kinetischen Operators für ein einzelnes Wasserstoffatom

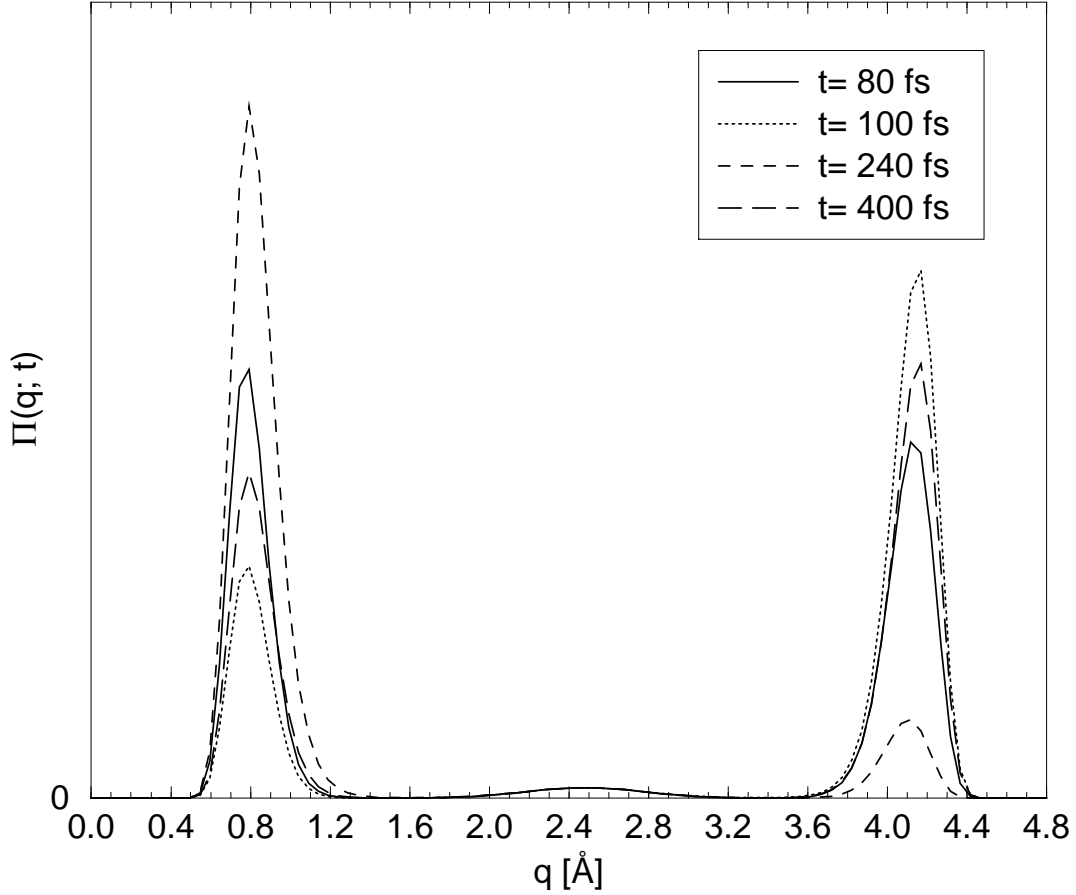


Abbildung 5.16: Separationswahrscheinlichkeitsdichte  $\Pi(q; t)$  der zeitlich propagierten Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte  $P(q_1, q_2; t)$  des ersten Anfangszustandes für die Zeitpunkte  $t = 80\text{ fs}$ ,  $t = 100\text{ fs}$ ,  $t = 240\text{ fs}$  und  $t = 400\text{ fs}$  (siehe Abb. 5.14). (Aufgrund der Relation  $q = r_0\phi$  setzt sich  $\Pi(q; t)$  periodisch mit der Periode  $2\pi r_0 = 4.964\text{ Å}$  fort.)

im Ein-Teilchen-Bild schreibt sich nach *Meyer* folgendermaßen<sup>8</sup>

$$(T_{II})_{k'k} = \begin{cases} \frac{2\pi^2\hbar^2}{m_H L^2} \frac{(-1)^{k'-k}}{2\sin^2\left(\frac{k'-k}{2N}\pi\right)} & , \quad k' \neq k , \\ \frac{2\pi^2\hbar^2}{m_H L^2} \frac{2N^2 + 1}{6} & , \quad k' = k . \end{cases} \quad (5.8)$$

Wir müssen im Rahmen unserer Betrachtungen das trigonometrische Interpolationsverfahren nach *Meyer* aber auf den Hamiltonian Gl. (5.2) der Zwei-Teilchen-Bewegung anwenden. Die Matrixdarstellung des Gesamt-Hamiltonians führt daher

<sup>8</sup>  $m_H$  ist die Masse eines Wasserstoff-Atoms.



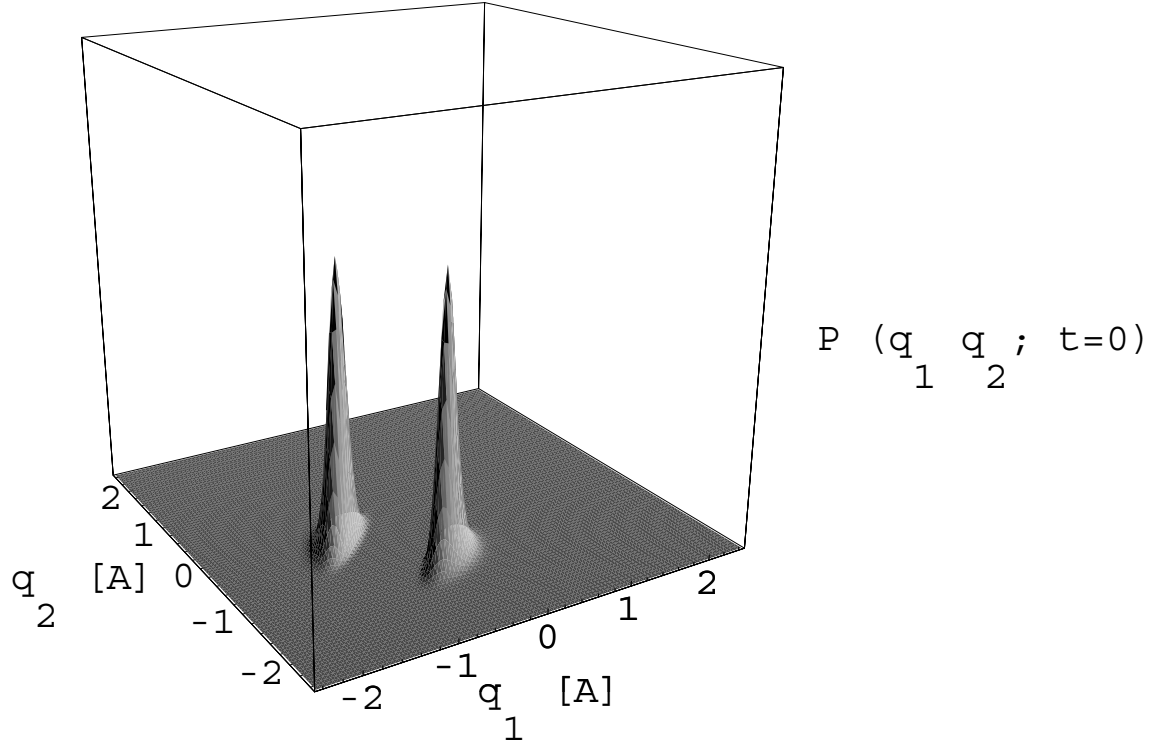


Abbildung 5.17: Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte  $P(q_1, q_2; t = 0)$  des zweiten betrachteten Anfangszustandes. (Aufgrund der Relation  $q_j = r_0 \phi_j$  setzt sich  $P(q_1, q_2; t = 0)$  in jeder Koordinate periodisch mit der Periode  $2\pi r_0 = 4.964 \text{ \AA}$  fort.)

zur folgenden  $(2N)^2 \times (2N)^2$ -Matrix

$$\begin{bmatrix} b_1 \mathbf{I} + \mathbf{B} + \mathbf{D}_{-N} & b_2 \mathbf{I} & b_3 \mathbf{I} & \dots & b_{2N} \mathbf{I} \\ b_2 \mathbf{I} & b_1 \mathbf{I} + \mathbf{B} + \mathbf{D}_{-N+1} & b_2 \mathbf{I} & \dots & b_{2N-1} \mathbf{I} \\ b_3 \mathbf{I} & b_2 \mathbf{I} & b_1 \mathbf{I} + \mathbf{B} + \mathbf{D}_{-N+2} & \dots & b_{2N-2} \mathbf{I} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ b_{2N} \mathbf{I} & b_{2N-1} \mathbf{I} & b_{2N-2} \mathbf{I} & \dots & b_1 \mathbf{I} + \mathbf{B} + \mathbf{D}_{N-1} \end{bmatrix}. \quad (5.9)$$

Dabei sind  $\mathbf{I}$ ,  $\mathbf{B}$  und  $\mathbf{D}_n$   $(2N) \times (2N)$ -Untermatrizen. Und zwar steht  $\mathbf{I}$  für die Einheitsmatrix.  $\mathbf{D}_n$  bedeutet Diagonalmatrizen mit den Werten des Gesamtpotentials an den entsprechenden Stellen des Ortsgitters

$$\mathbf{D}_n = \mathbf{D} \left( U_{ges}([q_1]_n, [q_2]_{-N}), \dots, U_{ges}([q_1]_n, [q_2]_{N-1}) \right) \\ (n = -N, \dots, N-1). \quad (5.10)$$

So ist  $\mathbf{D}_{-N}$  z. B. eine  $2N \times 2N$ -Matrix, deren erstes Diagonalelement  $U_{ges}([q_1]_{-N}, [q_2]_{-N})$ , deren zweites  $U_{ges}([q_1]_{-N}, [q_2]_{-N+1})$  usw. und deren letztes Diagonalelement  $U_{ges}([q_1]_{-N}, [q_2]_{N-1})$  lauten und deren Nichtdiagonalelemente verschwin-

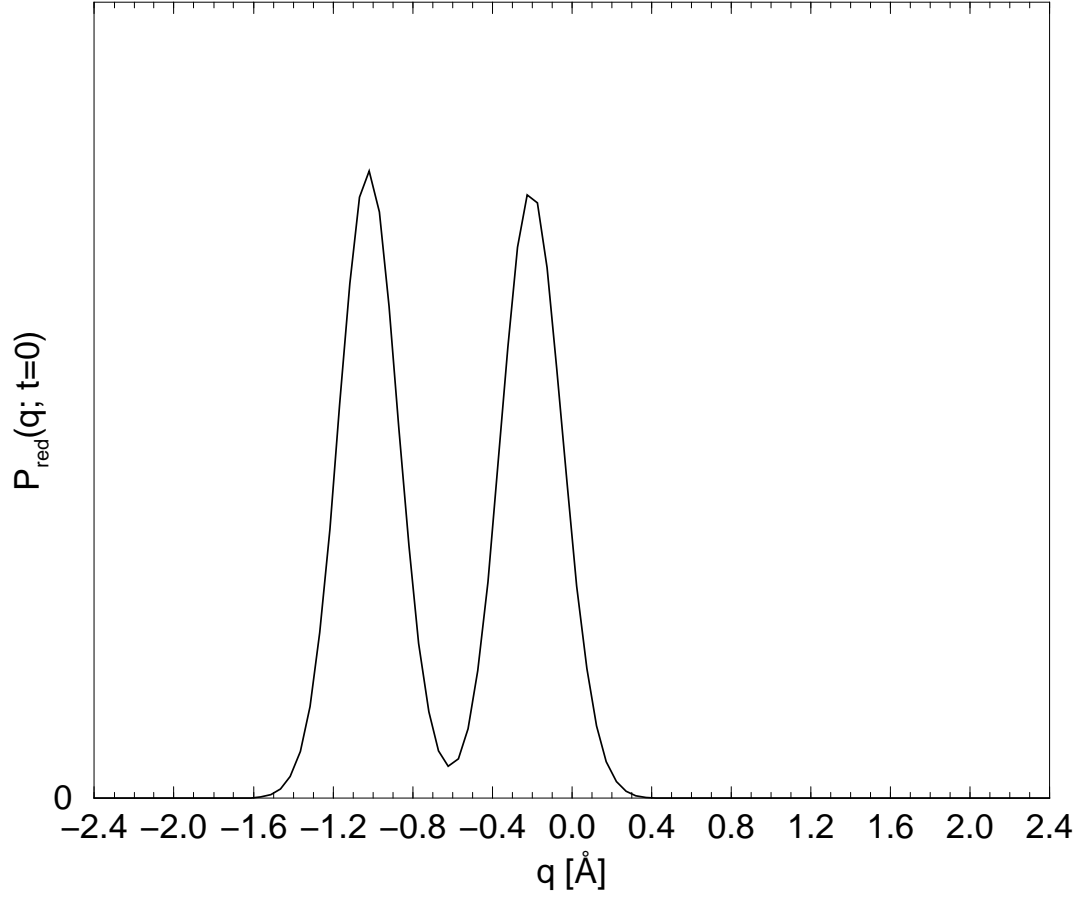


Abbildung 5.18: Reduzierte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte  $P_{red}(q; t = 0)$  des zweiten Anfangszustandes (siehe Abb. 5.17). (Aufgrund der Relation  $q = r_0\phi$  setzt sich  $P_{red}(q; t = 0)$  periodisch mit der Periode  $2\pi r_0 = 4.964 \text{ \AA}$  fort.)

den. Für  $\mathbf{B}$  gilt

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} b_1 & b_2 & b_3 & \dots & b_{2N} \\ b_2 & b_1 & b_2 & \dots & b_{2N-1} \\ b_3 & b_2 & b_1 & \dots & b_{2N-2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ b_{2N} & b_{2N-1} & b_{2N-2} & \dots & b_1 \end{bmatrix}, \quad (5.11)$$

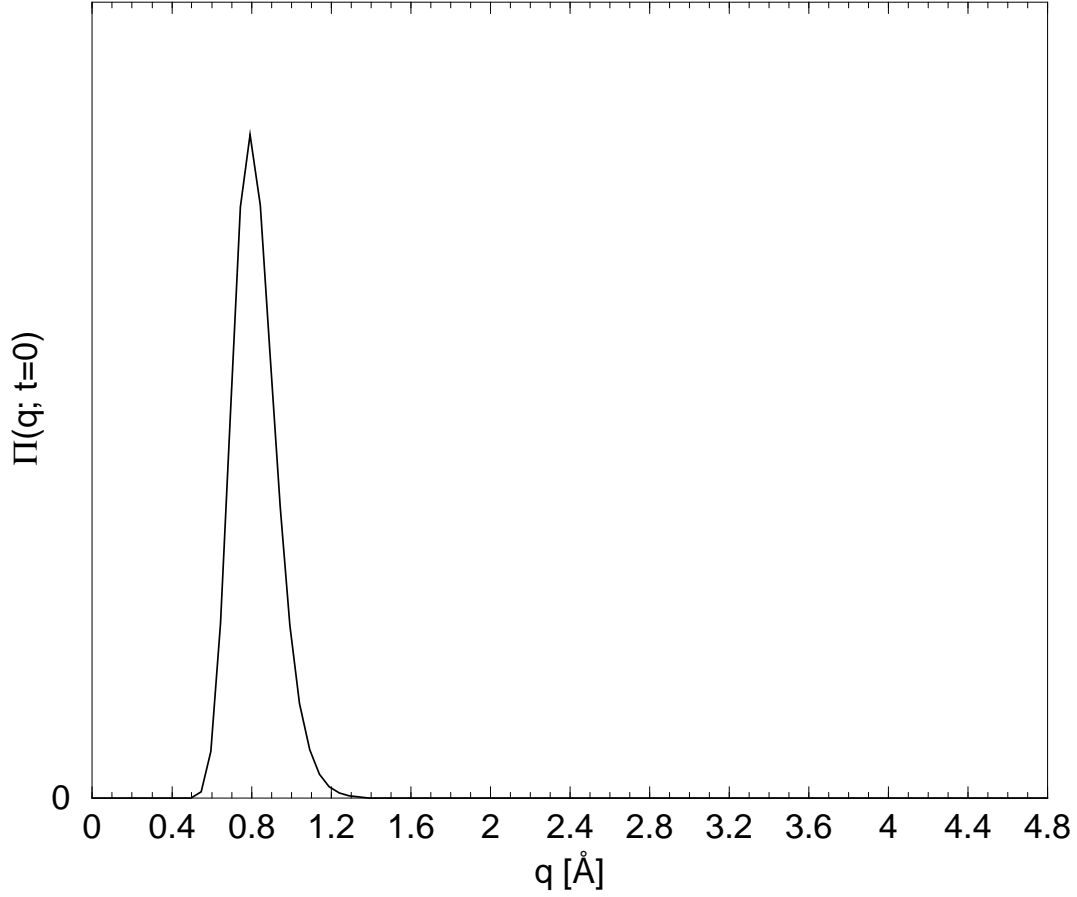


Abbildung 5.19: Separationswahrscheinlichkeitsdichte  $\Pi(q; t = 0)$  des zweiten Anfangszustandes (siehe Abb. 5.17). (Aufgrund der Relation  $q = r_0\phi$  setzt sich  $\Pi(q; t = 0)$  periodisch mit der Periode  $2\pi r_0 = 4.964 \text{ \AA}$  fort.)

wobei die Konstanten  $b_n$  folgendermaßen definiert sind (siehe Gl. (5.8))

$$b_1 = \frac{2\pi^2\hbar^2}{m_H L^2} \frac{2N^2 + 1}{6} ,$$

$$b_2 = \frac{2\pi^2\hbar^2}{m_H L^2} \frac{-1}{2\sin^2\left(\frac{1}{2N}\pi\right)} ,$$

$$b_3 = \frac{2\pi^2\hbar^2}{m_H L^2} \frac{1}{2\sin^2\left(\frac{2}{2N}\pi\right)} ,$$

$$b_4 = \frac{2\pi^2\hbar^2}{m_H L^2} \frac{-1}{2\sin^2\left(\frac{3}{2N}\pi\right)} ,$$

usw..

(5.12)

Wir stehen also vor der Aufgabe, die Eigenwerte und -zustände der Matrix Gl. (5.9) zu bestimmen. Dabei müssen wir berücksichtigen, daß wir es aufgrund der quadratischen Abhängigkeit der Anzahl der Matrixspalten bzw. -zeilen von der Ortsgitterzahl  $2N$  pro Teilchen-Koordinate für bereits übliche Größenordnungen von  $2N$  mit sehr großen Matrizen zu tun haben.<sup>9</sup> Aus diesem Grund wird zur Ermittlung der Eigenwerte und -zustände auf spezielle numerische Pakete zurückgegriffen, die auf Matrizen mit Bandstrukturen wie im vorliegenden Fall angepaßt worden sind [111]. Dabei wird das *F02*-Paket der Fortran-Library der *Numerical Algorithm Group* (NAG) verwendet, das zur Errechnung der Eigenwerte und -zustände von symmetrischen Bandmatrizen konzipiert worden ist. Um aber die vom minimalen Energieeigenwert ansteigenden Eigenwerte zu erhalten, ist es notwendig, dieses Numerik-Paket mit einem weiteren zur Lösung des mit der betrachteten Matrix unmittelbar zusammenhängenden linearen Gleichungssystems zu verbinden. Auch für diese Aufgabe wird ein speziell die Bandstruktur des Gleichungssystems berücksichtigendes Numerik-Paket der NAG-Fortran-Library benutzt.<sup>10</sup>

In Abb. 5.7 sind die ersten vier energetisch niedrigsten Energieeigenzustände  $\Phi_{\alpha=1,S=0}$ ,  $\Phi_{\alpha=1,S=1}$ ,  $\Phi_{\alpha=2,S=0}$  und  $\Phi_{\alpha=2,S=1}$  des von uns beschriebenen Zwei-Teilchen-Modells für den Wasserstoff-Austausch dargestellt. Die Quantenzahl  $\alpha$  des Raumanteils der Eigenzustände wird dabei einfach mit ansteigender Eigenenergie durchgezählt. Es handelt sich dabei also um die räumlichen Anteile des Hamiltonians Gl. (5.2). Abhängig von der Symmetrie dieser Energieeigenzustände sind die zugehörigen Spin-Anteile der Singulett-Zustand, falls der räumliche Eigenzustand symmetrisch ist, oder die energetisch entarteten Triplett-Zustände, wenn der räumliche Eigenzustand antisymmetrisch ist. Die Energie dieser vier niedrigsten Eigenzustände beträgt  $-0.25772eV$ . Die Energiedifferenz zwischen erstem und zweiten und zwischen drittem und vierten Zustand liegt im Bereich  $10^{-12}eV$ , wohingegen sie zwischen zweitem und dritten eine Größenordnung von  $10^{-10}eV$  aufweist. Die Ursache dafür ist die Tatsache, daß der erste im Vergleich zum zweiten Zustand und der dritte im Vergleich zum vierten unterschiedliche Symmetrien bzgl. der Spiegelung an der Hauptdiagonalen  $q_1 = q_2$ , entlang derer das Wechselwirkungspotential  $V_{int}(q)$  sein ausgeprägtes Maximum besitzt, aufweisen (siehe Abb. 5.5 und 5.6). Die größere Energiedifferenz zwischen zweitem und dritten Zustand beruht dagegen auf verschiedenen Symmetrien hinsichtlich der Spiegelung an der Nebendiagonalen  $q_1 = -q_2$ , der entlang das Maximum des Ein-Teilchen-Potentials  $U(q)$  verläuft, das im Vergleich zum Wechselwirkungspotential  $V_{int}(q)$  wesentlich kleiner ist (siehe Abbn. 5.4 und 5.6).

<sup>9</sup> In den im weiteren Verlauf dargestellten Rechnungen wählen wir  $2N = 100$ , weshalb eine  $10^4 \times 10^4$ -Matrix zu behandeln ist.

<sup>10</sup> Es handelt sich dabei um das *F11*-Paket.

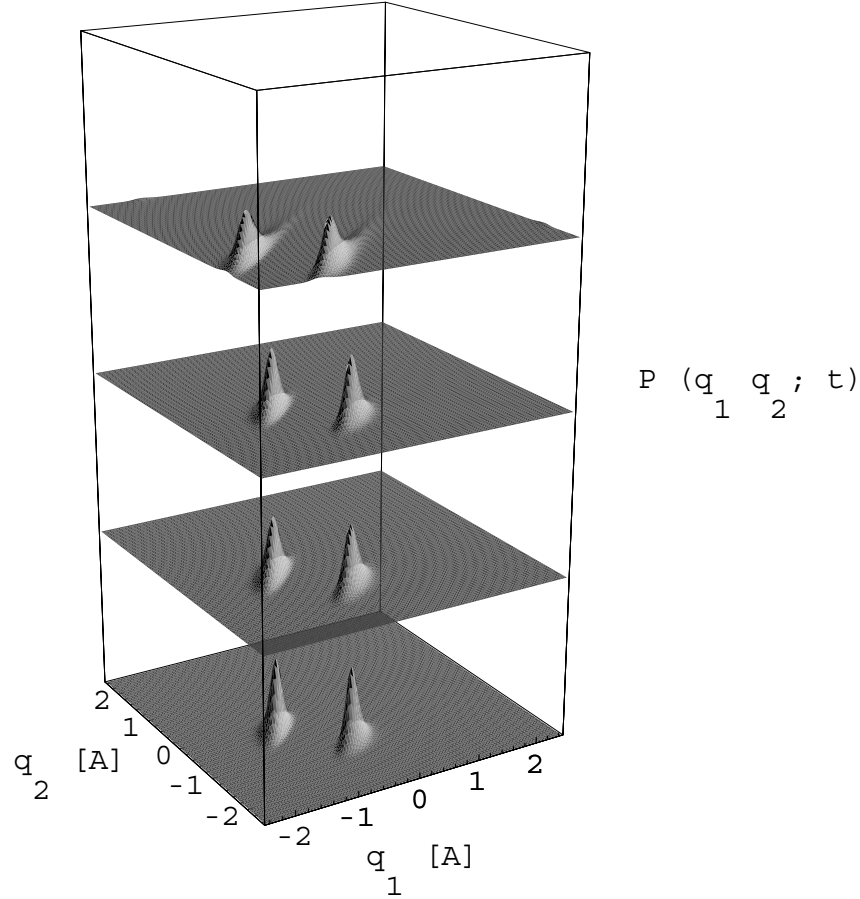


Abbildung 5.20: Zeitlich propagierte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte  $P(q_1, q_2; t)$  des zweiten Anfangszustandes für die Zeitpunkte  $t = 0\text{ fs}$ ,  $t = 10\text{ fs}$ ,  $t = 20\text{ fs}$  und  $t = 40\text{ fs}$  (von unten nach oben). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte des Anfangszustands ist dabei der untere Teil der Abbildung. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten für die anderen Zeitpunkte folgen in zeitlicher Reihenfolge. (Aufgrund der Relation  $q_j = r_0\phi_j$  setzt sich  $P(q_1, q_2; t)$  in jeder Koordinate periodisch mit der Periode  $2\pi r_0 = 4.964\text{ Å}$  fort.)

## 5.4 Zeitliche dissipationsfreie Propagation von Zwei-Teilchen-Zuständen

In diesem Abschnitt werden wir zwei verschiedene Anfangszustände, d. h. Zwei-Teilchen-Zustände für den Zeitpunkt  $t = 0$ , des in den Abschn. 5.2 und 5.3 beschriebenen Modellsystems des paarweisen Wasserstoff-Austausches zeitlich propagieren lassen.<sup>11</sup> Aufgrund der numerisch aufwendigen Rechnungen, die im vorausgegangenen Abschnitt dargestellt worden sind, ist es uns im Rahmen dieser Arbeit nicht

<sup>11</sup> Es ist nicht Gegenstand der hier anzustellenden Betrachtungen, auf welche Weise solche Anfangszustände experimentell präpariert werden können.

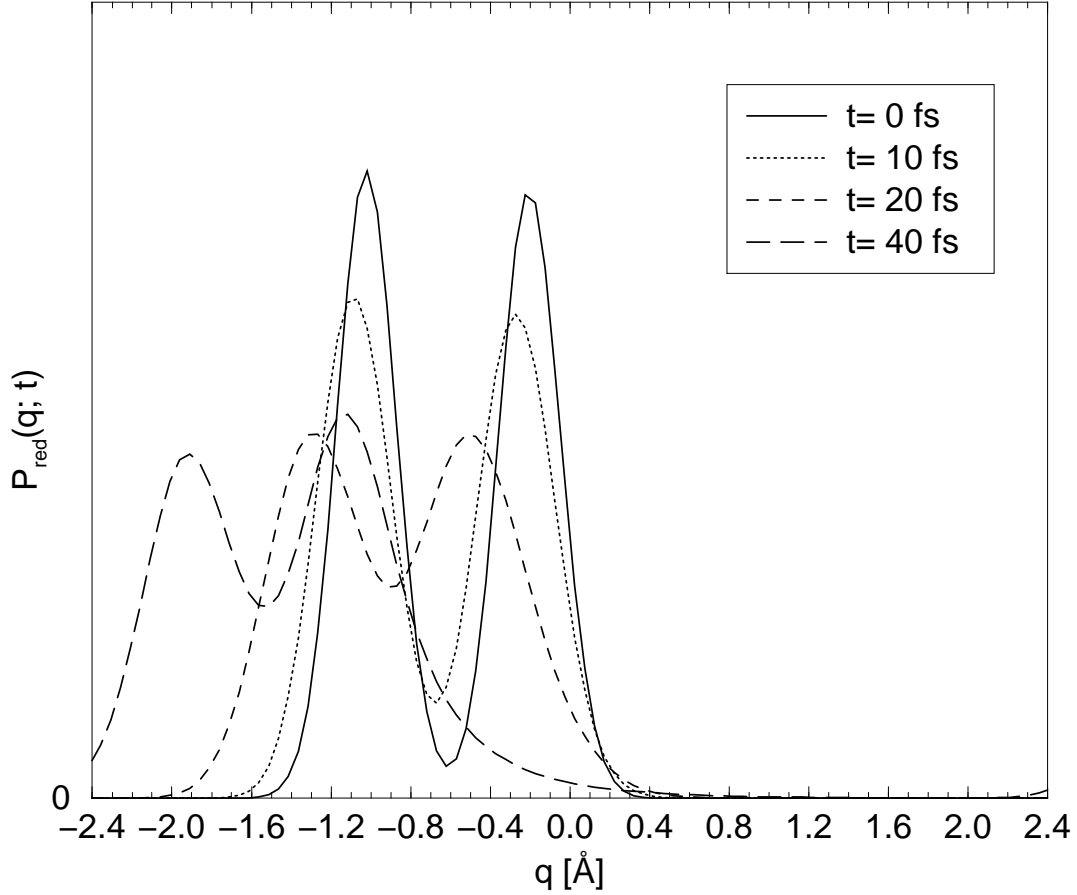


Abbildung 5.21: Reduzierte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte  $P_{red}(q; t)$  der zeitlich propagierten Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte  $P(q_1, q_2; t)$  des zweiten Anfangszustandes für die Zeitpunkte  $t = 0\text{ fs}$ ,  $t = 10\text{ fs}$ ,  $t = 20\text{ fs}$  und  $t = 40\text{ fs}$  (siehe Abb. 5.20). (Aufgrund der Relation  $q = r_0\phi$  setzt sich  $P_{red}(q; t)$  periodisch mit der Periode  $2\pi r_0 = 4.964\text{ Å}$  fort.)

möglich, bei der zeitlichen Entwicklung der zu untersuchenden Anfangszustände dissipative Effekte zu berücksichtigen. Es wird daher im folgenden die dissipationsfreie Dynamik von Zwei-Teilchen-Zustände untersucht. Die Rechnungen werden auf der Grundlage der Schrödinger-Gleichung mit dem Zwei-Teilchen-Hamiltonian Gl. (5.2) ausgeführt. Ziel dieser Betrachtung ist es, die Besonderheiten, die für die Dynamik eines molekularen Systems mit zwei identischen quantenmechanischen Teilchen gelten, zu verdeutlichen.

Mit  $\Psi(q_1, q_2; t = 0)$  bezeichnen wir den Raumanteil eines gegebenen Anfangszustandes. Da die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte<sup>12</sup>

$$P(q_1, q_2; t = 0) = |\Psi(q_1, q_2; t = 0)|^2 \quad (5.13)$$

<sup>12</sup> Im folgenden bezieht sich der Begriff der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte ausschließlich auf den Raumanteil.

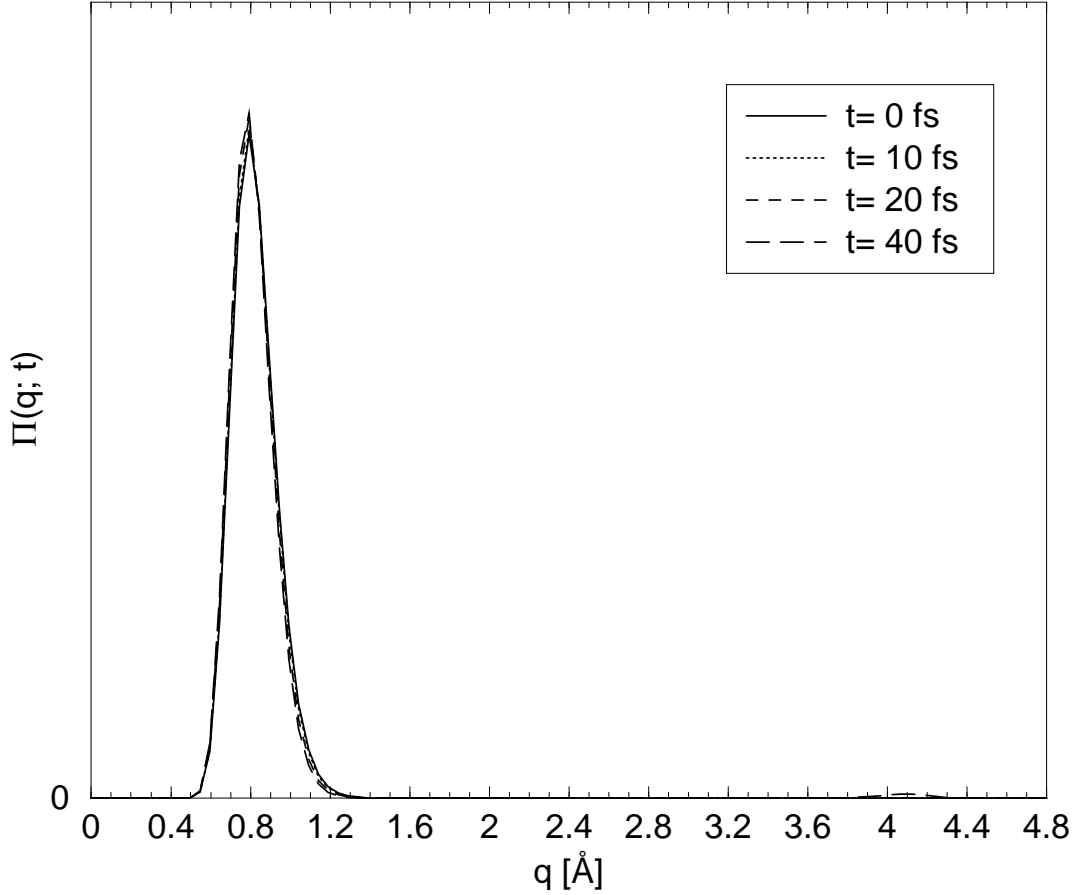


Abbildung 5.22: Separationswahrscheinlichkeitsdichte  $\Pi(q; t)$  der zeitlich propagierten Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte  $P(q_1, q_2; t)$  des zweiten Anfangszustandes für die Zeitpunkte  $t = 0 \text{ fs}$ ,  $t = 10 \text{ fs}$ ,  $t = 20 \text{ fs}$  und  $t = 40 \text{ fs}$  (siehe Abb. 5.20). (Aufgrund der Relation  $q = r_0 \phi$  setzt sich  $\Pi(q; t)$  periodisch mit der Periode  $2\pi r_0 = 4.964 \text{ Å}$  fort.)

für das Zwei-Teilchen-System eine recht unanschauliche Größe ist, führen wir die folgenden zwei Größen für die Interpretation der Zwei-Teilchen-Dynamik ein [112, 113]; und zwar zum einen die sogenannte *reduzierte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte*

$$P_{red}(q; t) = \int d\bar{q} P(q, \bar{q}; t) , \quad (5.14)$$

und zum anderen die sogenannte *Separationswahrscheinlichkeitsdichte*

$$\Pi(q; t) = 2 \int d\bar{q} P(\bar{q} + q/2, \bar{q} - q/2; t) . \quad (5.15)$$

In beiden Definitionen ist die Symmetrie der Zwei-Teilchen-Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte berücksichtigt worden, denn aufgrund der Symmetrie ist es irrelevant, welche der beiden Ein-Teilchen-Koordinaten fest gehalten wird. Die reduzierte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte  $P_{red}(q; t)$  beschreibt die Wahrscheinlichkeit, zum

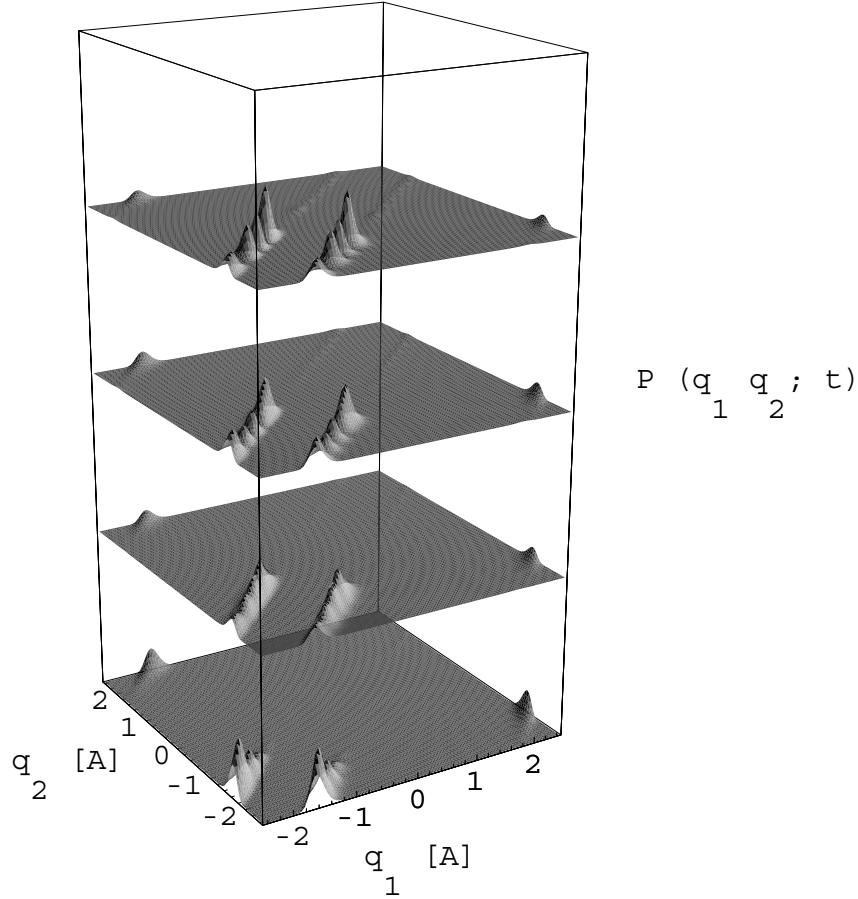


Abbildung 5.23: Zeitlich propagierte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte  $P(q_1, q_2; t)$  des zweiten Anfangszustandes für die Zeitpunkte  $t = 80\text{ fs}$ ,  $t = 100\text{ fs}$ ,  $t = 240\text{ fs}$  und  $t = 400\text{ fs}$  (von unten nach oben). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte für den Zeitpunkte  $t = 80\text{ fs}$  ist dabei der untere Teil der Abbildung. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten für die anderen Zeitpunkte folgen in zeitlicher Reihenfolge. (Aufgrund der Relation  $q_j = r_0\phi_j$  setzt sich  $P(q_1, q_2; t)$  in jeder Koordinate periodisch mit der Periode  $2\pi r_0 = 4.964\text{ Å}$  fort.)

Zeitpunkt  $t$  ein Teilchen am Ort  $q$  unabhängig von der Position des anderen Teilchens zu beobachten. Die Separationswahrscheinlichkeitsdichte  $\Pi(q; t)$  wiederum ist die Wahrscheinlichkeitsdichte, die man erhält, wenn statt der Positionen der beiden Teilchen ihr Abstand voneinander betrachtet wird. Mit ihrer Hilfe läßt sich untersuchen, ob eine Korrelation bzgl. des Abstandes zwischen den beiden Wasserstoff-Atomen besteht.

Wir werden die zeitliche Entwicklung zweier Singulett-Zustände, d. h. mit Spin  $S = 0$ , beschreiben. Wie wir aus Abschn. 5.3 wissen, ist in diesem Fall der Raumanteil  $\Psi(q_1, q_2; t = 0)$  des Anfangszustandes symmetrisch bzgl. der Vertauschung der beiden Wasserstoff-Atom-Koordinaten  $q_1$  und  $q_2$ . In Abb. 5.8 ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte  $P(q_1, q_2; t)$  des ersten untersuchten Anfangszustandes



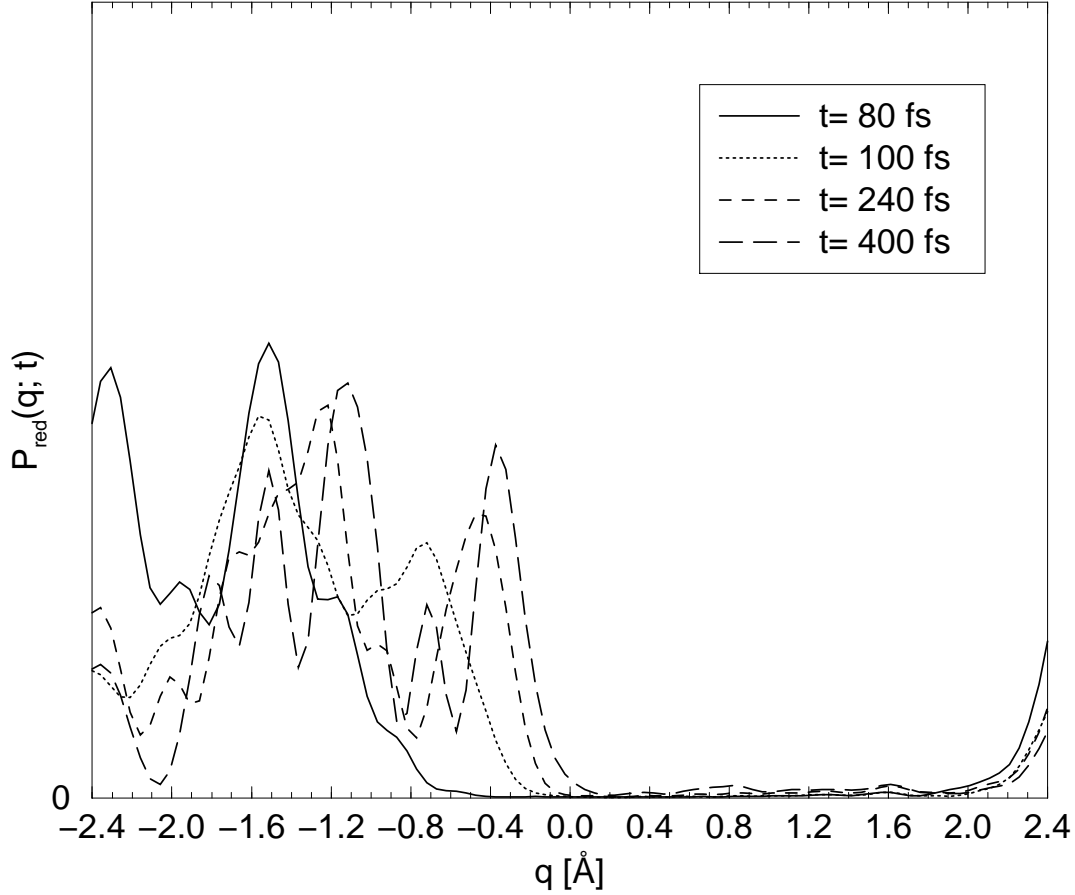


Abbildung 5.24: Reduzierte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte  $P_{red}(q; t)$  der zeitlich propagierten Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte  $P(q_1, q_2; t)$  des zweiten Anfangszustandes für die Zeitpunkte  $t = 80\text{ fs}$ ,  $t = 100\text{ fs}$ ,  $t = 240\text{ fs}$  und  $t = 400\text{ fs}$  (siehe Abb. 5.23). (Aufgrund der Relation  $q = r_0\phi$  setzt sich  $P_{red}(q; t)$  periodisch mit der Periode  $2\pi r_0 = 4.964\text{ Å}$  fort.)

dargestellt. Für ihn gilt, daß sich beide Wasserstoff-Atome gleich weit — aber mit unterschiedlichen Vorzeichen der Ortskoordinaten (siehe auch Abb. 5.9) — von ihrem jeweiligen Koordinatenursprung entfernt befinden. Die beiden in Gln. (5.14) und (5.15) eingeführten Größen der reduzierten Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte und der Separationswahrscheinlichkeitsdichte sind für diesen Anfangszustand in den Abbn. 5.9 und 5.10 gegeben.

Der Anfangszustand wird unter Verwendung der in Abschn. 5.3 bestimmten Energieeigenzustände des Zwei-Teilchen-Hamiltonians zeitlich propagiert gemäß

$$\Psi(q_1, q_2; t) = \sum_{\alpha} C_{\alpha, S=0} e^{-iE_{\alpha, S=0}t/\hbar} \Phi_{\alpha, S=0}(q_1, q_2) , \quad (5.16)$$

wobei  $E_{\alpha, S=0}$  die Eigenenergien der räumlichen Anteile der Zwei-Teilchen-Eigenzustände  $\Phi_{\alpha, S=0}(q_1, q_2)$  und  $C_{\alpha, S=0}$  die Projektionen des Anfangszustandes  $\Psi(q_1, q_2; t =$

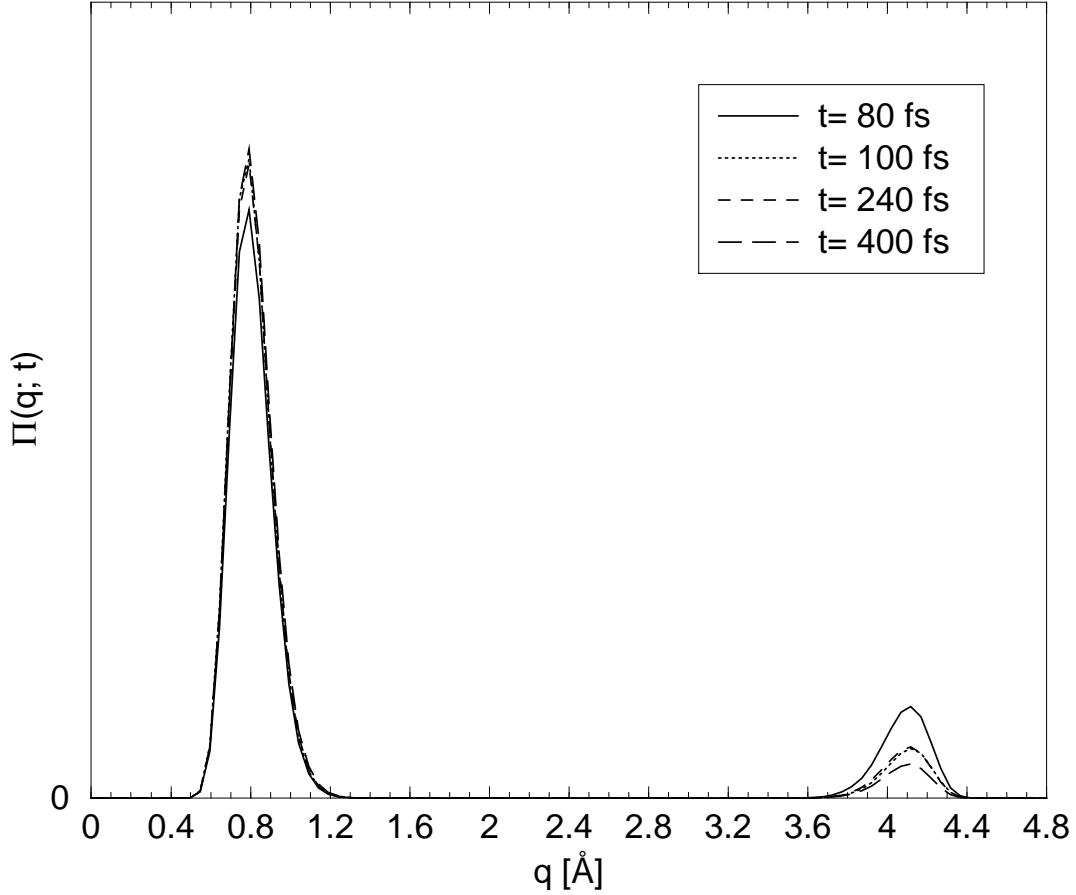


Abbildung 5.25: Separationswahrscheinlichkeitsdichte  $\Pi(q; t)$  der zeitlich propagierten Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte  $P(q_1, q_2; t)$  des zweiten Anfangszustandes für die Zeitpunkte  $t = 80\text{ fs}$ ,  $t = 100\text{ fs}$ ,  $t = 240\text{ fs}$  und  $t = 400\text{ fs}$  (siehe Abb. 5.23). (Aufgrund der Relation  $q = r_0\phi$  setzt sich  $\Pi(q; t)$  periodisch mit der Periode  $2\pi r_0 = 4.964\text{ Å}$  fort.)

0) auf der Basis dieser Eigenzustände sind. Abb. 5.11 zeigt die Zwei-Teilchen-Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte  $P(q_1, q_2; t)$  für die Zeitpunkte  $t = 10\text{ fs}$ ,  $t = 20\text{ fs}$  und  $t = 40\text{ fs}$ , wie sie sich für den ersten Anfangszustand entwickelt. In den Abbn. 5.12 und 5.13 sind die reduzierte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte und die Separationswahrscheinlichkeitsdichte der um  $10\text{ fs}$ ,  $20\text{ fs}$  bzw.  $40\text{ fs}$  propagierten Zustände von Abb. 5.11 dargestellt. Man erkennt, daß sich bereits innerhalb dieser kurzen Zeitspannen die reduzierte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte stark verändert, während die Separationswahrscheinlichkeitsdichte nahezu gleich bleibt. D. h., die Positionen der Wasserstoff-Atome wechseln in diesem Zeitraum deutlich, aber der Abstand der beiden voneinander ist dabei fast konstant.

Die Zwei-Teilchen-Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte zu den Zeitpunkten  $t = 80\text{ fs}$ ,  $t = 100\text{ fs}$ ,  $t = 240\text{ fs}$  und  $t = 400\text{ fs}$  ist in Abb. 5.14 gegeben. Wie man anhand dieser Abbildung sieht, findet eine Oszillation der Aufenthaltswahrscheinlichkeits-

dichte  $P(q_1, q_2; t)$  zwischen Positionen in der Nähe des Zentrums des dargestellten Ortsraumes und dessen Randgebieten statt. Da — wie schon zu Beginn diesen Abschnittes erwähnt — die zeitliche Propagation als vollkommen frei von dissipativen Effekten betrachtet wird, klingt diese Oszillation nicht ab. Die zugehörige reduzierte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte und Separationswahrscheinlichkeitsdichte der um  $t = 80fs$ ,  $t = 100fs$ ,  $t = 240fs$  bzw.  $t = 400fs$  propagierten Zustände sind in den Abbn. 5.15 und 5.16 wiedergegeben. Sowohl anhand der reduzierte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte  $P_{red}(q; t)$  als auch der Separationswahrscheinlichkeitsdichte  $\Pi(q; t)$  läßt sich die Oszillation des Wasserstoff-Paares erkennen.

Abb. 5.17 zeigt den zweiten betrachteten Anfangszustand. Er unterscheidet sich vom ersten Anfangszustand dadurch, daß hier nicht beide Wasserstoff-Atome denselben Abstand zu ihrem jeweiligen Koordinatenursprung aufweisen. Vielmehr befindet sich ein Wasserstoff-Atom an seinem Ursprung, während das andere einen negativen Wert für seine Koordinate besitzt (siehe auch Abb. 5.18). Wie man in Abb. 5.19 erkennt, ist der Abstand der beiden Teilchen voneinander genauso groß wie für den ersten Anfangszustand. In den Abbn. 5.20 und 5.23 ist für die gleichen Zeitpunkte wie im ersten Fall die Zwei-Teilchen-Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten wiedergegeben. Abbn. 5.21 und 5.22 bzw. Abbn. 5.24 und 5.25 stellen die zugehörigen reduzierten Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten bzw. Separationswahrscheinlichkeitsdichten dar. Wir sehen, daß die beiden Wasserstoff-Atome hauptsächlich in der vom Koordinatenursprung gesehen linken Hälfte bleiben.

Anhand der Abbn. 5.13, 5.22, 5.16, und 5.25, erkennen wir, daß bei der Propagation der beiden Zwei-Teilchen-Zustände, die unterschiedliche Anfangskonfigurationen aufweisen, die Separationswahrscheinlichkeitsdichte zwei prägnante Maxima besitzt. Dies macht deutlich, daß die Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung zwischen den Wasserstoff-Atomen einen großen Einfluß auf die Dynamik für das Modell des paarweisen Wasserstoff-Austausches im Übergangsmetall-Trihydrid-Komplex  $[cp(PPh_3)IrH_3]^+$  hat. D. h., daß die Berücksichtigung der Zwei-Teilchen-Dynamik für Wasserstoff-Austauschprozesse in Übergangsmetall-Hydrid-Komplexen von großer Bedeutung ist.



## Kapitel 6

# Neutronenstreuung an Übergangsmetall-Hydrid-Komplexen

Wie wir bereits zu Beginn von Kapitel 5 deutlich gemacht haben, besteht im Rahmen der Molekülphysik und der Physikalischen Chemie seit ungefähr Mitte der achtziger Jahre ausdrückliches Interesse am Studium der Eigenschaften von Übergangsmetall-Hydrid-Komplexen. Das Interesse lag u. a. darin begründet, daß derartige Übergangsmetall-Hydrid-Komplexe ein erstes Beispiel für molekularen Wasserstoff gebunden als intakter Ligand an ein einzelnes Übergangsmetallatom darstellten [114, 115]. Vor allem aber ist bei diesen chemischen Verbindungen die Eigenschaft hervorzuheben, daß außergewöhnlich große Werte für die Wasserstoff-Austauschkopplungskonstanten auftreten. Darüberhinaus sind die beobachteten Wasserstoff-Austauschkopplungskonstanten stark temperaturabhängig [91, 116, 117]. Die in diesem Zusammenhang durchgeführten Experimente basieren oft auf der Messung des NMR-Spektrums [76, 118, 119, 120, 121, 122]. Alternativ dazu sind auch die INS-Spektren von Übergangsmetall-Hydrid-Komplexen untersucht worden [94, 97, 123, 124]. Vor dem Hintergrund, daß Neutronenstreuexperimente an derartigen Hydrid-Komplexen vorgenommen worden sind, berechnen wir in diesem Kapitel die Neutronenstreuraten für das von uns in Kapitel 5 behandelte Zwei-Teilchen-Modell des Wasserstoff-Austausches im  $[cp(PPh_3)IrH_3]^+$ -Komplex. Wir gehen davon aus, daß ein monoenergetischer Neutronenstrahl, dessen Energie im thermischen Bereich liegt, am gelösten  $[cp(PPh_3)IrH_3]^+$  gestreut wird. Für die Rechnungen werden die Erkenntnisse aus Kapitel 5 benutzt, die wir über das von uns untersuchte Modellsystem zum paarweisen Wasserstoff-Austausch in diesem Übergangsmetall-Hydrid-Komplex gewonnen haben.

Die Neutronenstreurrate wird auf eine Weise hergeleitet, die dem Verfahren ähnlich ist, das in Abschn. 4.6.2 angewendet worden ist, um den linearen Absorptionskoeffizienten  $\alpha(\omega)$  (siehe Gl. (4.58)) zu berechnen. Wie auch dort wird die gesuchte Größe, also in diesem Fall die Streurrate, durch eine Fourier-Transformation eines zeitabhängigen Ausdrucks gewonnen. Dieser Ausdruck ist vorher durch Ausführung der Spur über einen Teilraum des Gesamtsystems gebildet worden (siehe auch [70]).

In Abb. 6.1 ist die prinzipielle Anordnung des hier interessierenden Neutronen-

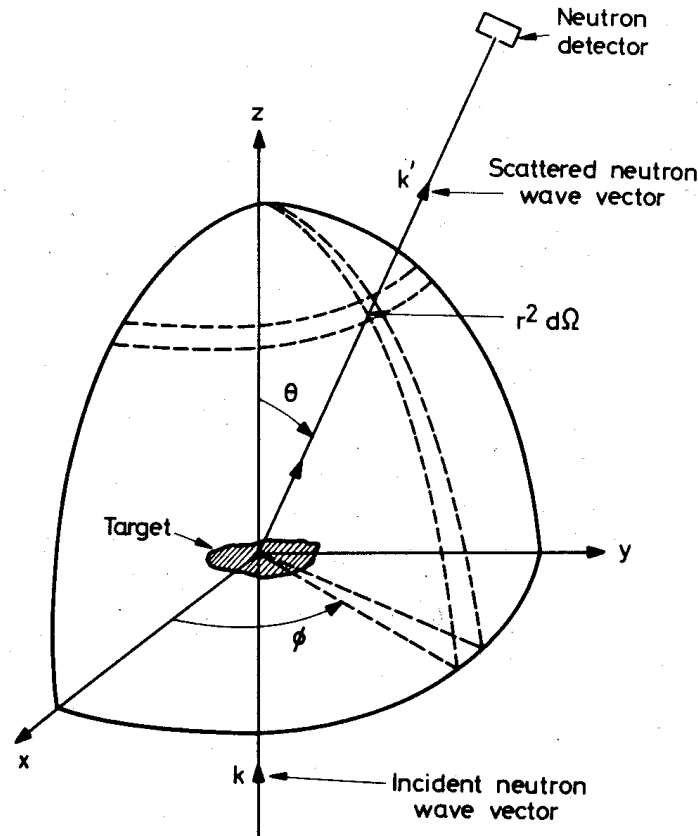


Abbildung 6.1: Prinzipieller Aufbau eines Neutronenstreuexperimentes, wobei einfallender und gestreuter Neutronenstrahl als ebene Wellen mit Wellenvektoren  $\mathbf{k}$  und  $\mathbf{k}'$  beschrieben werden. Nach [126].

streuexperimentes dargestellt. Ein Vorteil von Neutronenstreuexperimenten im Zusammenhang mit dem zu beobachtenden Wasserstoff-Austauschreaktionen ist, daß der Neutronenstrahl eine besonders hohe Empfindlichkeit gegenüber den Wasserstoff-Atomen besitzt [125].

## 6.1 Hamiltonian für inelastische Neutronenstreuung

In Abschn. 1.1 machten wir allgemeingültige Aussagen dazu, welche Relation zwischen einem relevanten System und Feldern, die auf das relevante System einwirken, besteht. In diesem Zusammenhang zählten wir zum Begriff eines Feldes ausdrücklich auch die streuenden Teilchen eines Streuexperimentes, in diesem Falle also den einfallenden Neutronenstrahl. Wie auch dort bemerkt, gehen wir hier davon aus, daß eine eventuell vorhandene Kopplung zwischen der Umgebung und dem Neutronenstrahl

vernachlässigbar klein ist. Gemäß der in Abschn. 1.1 erläuterten zweiten Alternative, wie ein vorhandenes Feld beschrieben werden kann (siehe Seite 14), schließen wir den auf den Hydrid-Komplex einwirkenden Neutronenstrahl in die quantenmechanische Behandlung des Gesamtsystems ein. Um Neutronenstreuung an einem System, das in kondensierter Phase vorliegt, beschreiben zu können, führen wir daher entsprechend Gl. (1.2) den folgenden allgemeinen Hamiltonian ein

$$H = H_{med} + H_{neu} + H_{med-neu} . \quad (6.1)$$

Die ersten beiden Anteile beziehen sich dabei auf das Medium bzw. die in freier Bewegung befindlichen Neutronen, während der letzte Term die Kopplung zwischen diesen beiden Systemen wiedergibt. Der Hamiltonian des Mediums läßt sich wiederum wie in Gl. (1.1) in drei einzelne Beiträge aufspalten

$$H_{med} = H_S + H_R + H_{S-R} . \quad (6.2)$$

Hierbei stehen  $H_S$  für den Anteil des relevanten Systems, d. h. des in Kapitel 5 entwickelten Modellsystems für das betrachtete Wasserstoff-Paar des  $[cp(PPh_3)IrH_3]^+$ -Komplexes,<sup>1</sup> und  $H_R$  für den Anteil der Umgebung bzw. des Reservoirs, d. h. des vorhandenen Lösungsmittels und eventuell übrigen Anteils des Übergangsmetall-Hydrid-Komplexes. Wie bereits in Abschn. 1.1 erläutert worden ist, wird auch hier davon ausgegangen, daß die Umgebung nach Durchführung einer Normalmodenanalyse als ein Bad untereinander ungekoppelter harmonischer Oszillatoren beschrieben werden kann.  $H_{S-R}$  wiederum gibt die Kopplung zwischen Wasserstoff-Paar und der Umgebung an. Der Beitrag der freien Neutronen lautet

$$H_{neu} = \sum_{s,\mathbf{k}} \hbar\omega_{\mathbf{k}} a_{s\mathbf{k}}^+ a_{s\mathbf{k}} , \quad (6.3)$$

wobei  $\hbar\omega_{\mathbf{k}} = (\hbar\mathbf{k})^2/2m_n$  die kinetische Energie eines Neutrons ist.<sup>2</sup> Weiterhin bezeichnet  $s$  die zwei möglichen Orientierungen des Neutronenspins, und  $\mathbf{k}$  ist der Wellenvektor.  $a_{s\mathbf{k}}^+$  und  $a_{s\mathbf{k}}$  sind die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren eines Neutrons des monoenergetischen Neutronenstrahles.

Wie schon erläutert — ist es für die Kopplung der Neutronen an das Medium ausreichend, die Wechselwirkung zwischen Neutronen und dem relevanten System bzw. dem Wasserstoff-Paar zu berücksichtigen. Die Reichweite  $R$  der Kernkräfte liegt im Bereich von  $10^{-4}$  Å. Die Relation zwischen Energie  $E$  in eV und Wellenzahl  $k = |\mathbf{k}|$  in Å<sup>-1</sup> beläuft sich damit auf

$$k[\text{Å}^{-1}] = 21.97\sqrt{E[\text{eV}]} . \quad (6.4)$$

<sup>1</sup> Aufgrund der bereits erwähnten besonders hohen Empfindlichkeit der einfallenden Neutronen bzgl. Wasserstoff-Atomen und der experimentell einfachen Unterscheidung des interessierenden Teils des INS-Spektrums gegenüber Anteilen des INS-Spektrums, die von im übrigen Molekülkomplex vorhandenen Wasserstoff-Atomen herrühren [97], ist es ausreichend, als relevantes System das Wasserstoff-Paar des Übergangsmetall-Hydrid-Komplexes anzusetzen.

<sup>2</sup>  $m_n$  ist die Neutronenmasse.

Da es sich um thermische Neutronen handelt, liegt die Wellenzahl im Bereich  $10^0 \text{ \AA}^{-1}$  und somit gilt  $kR \approx 10^{-4} \ll 1$ . Daher tritt nur  $s$ -Wellenstreuung auf und es reicht aus, die Wechselwirkung durch ein effektives Pseudopotential bzw. Kontaktpotential zu beschreiben<sup>3</sup> [127, 128]

$$V(\mathbf{r}; \mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = \frac{2\pi\hbar^2}{\mu} \sum_j A\delta(\mathbf{r} - \mathbf{q}_j) , \quad (6.5)$$

wobei wir außerdem davon ausgehen, daß keine Abhängigkeit von der Spinquanzzahl besteht.  $A$  steht für die Neutronenstreulänge der Wasserstoff-Atome und beträgt  $A = -0.37410^{-12} \text{ cm}$  [125, 126].  $\mathbf{q}_j$  ( $j = 1, 2$ ) sind die Ortsvektoren der Wasserstoff-Atome<sup>4</sup> (siehe Abschn. 5.2). Der Neutronenstrahl wird als ebene Welle dargestellt. Daher gilt für die Matrixelemente, die für die Zustände des Neutronenstrahles gebildet werden

$$\hat{V}_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} = \langle \mathbf{k}_1 | V(\mathbf{r}; \mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) | \mathbf{k}_2 \rangle = \frac{2\pi\hbar^2}{\mu} \sum_j A e^{-i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{q}_j} . \quad (6.6)$$

Da dieser Ausdruck von den Koordinaten der Wasserstoff-Atome abhängt, wirkt dieser Operator im Zustandsraum des relevanten Systems. Wir erhalten also insgesamt für den Kopplungs-Hamiltonian

$$H_{med-neu} \equiv H_{S-neu} = \sum_{s_1, \mathbf{k}_1} \sum_{s_2, \mathbf{k}_2} \hat{V}_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} a_{s_1 \mathbf{k}_1}^+ a_{s_2 \mathbf{k}_2} . \quad (6.7)$$

Das betrachtete Wasserstoff-Paar beschreiben wir mit Hilfe des in Abschn. 5.2 eingeführten Hamiltonians Gl. (5.2) für das Zwei-Teilchen-System, d. h.  $H_S \equiv H_{II}$ . Wir greifen ebenfalls auf die in Abschn. 5.3 gewonnenen Erkenntnisse über die Energieeigenwerte  $E_{\alpha, S}$  und Energieeigenzustände dieses Hamiltonians zurück. Wie wir wissen, sind die räumlichen Anteile  $\Phi_{\alpha, S}(q_1, q_2)$  der Eigenzustände für die Singulett-Zustände symmetrisch und für die Triplett-Zustände antisymmetrisch. Auf der Grundlage dieser Beschreibung des relevanten Systems führen wir für das Wasserstoff-Paar-System den statistischen Operator  $\hat{\rho}_{eq}$  des thermischen Gleichgewichts ein

$$\hat{\rho}_{eq} = \frac{e^{-H_S/k_B T}}{\text{tr}_S \{ e^{-H_S/k_B T} \}} = \sum_{\alpha, S, M} f(E_{\alpha, S}) |\Phi_{\alpha, S}\rangle \langle \Phi_{\alpha, S}| , \quad (6.8)$$

wobei die Verteilungsfunktion  $f(E_{\alpha, S})$  des relevanten Systems benutzt worden ist

$$f(E_{\alpha, S}) = \frac{1}{Z} e^{-E_{\alpha, S}/k_B T} . \quad (6.9)$$

<sup>3</sup>  $\mu$  ist gleich der reduzierten Masse des Neutron-Nukleus-Systems, d. h.  $\mu = \frac{m_n m_H}{m_n + m_H}$ .

<sup>4</sup> Bei den in Abschn. 6.2 ausgeführten Rechnungen zur Neutronenstreurate für das in Kapitel 5 behandelte Zwei-Teilchen-Modell des Wasserstoff-Austausches im  $[cp(PPH_3)IrH_3]^+$ -Komplex gehen wir von den Vektoren  $\mathbf{q}_j$  zu einfachen Koordinaten  $q_j$  über. Denn im Rahmen dieses Modells wird die Dynamik jedes einzelnen Teilchens in je einem einzigen Freiheitsgrad beschrieben.



Es sei an dieser Stelle an die energetische Entartung der Triplett-Zustände erinnert (siehe Seite 86). Die Kopplung  $H_{S-R}$  zwischen relevantem System und der Umgebung schreiben wir wie in Gl. (1.5) in faktorisierter Form, wobei wir uns aber auf einen einzigen Beitrag beschränken und daher den Index  $u$  von Gl. (1.5) nicht benötigen, d. h.

$$H_{S-R} = K(q_1, q_2)\Phi(Z) \quad (6.10)$$

mit dem Anteil  $\Phi(Z)$  der Umgebung, der linear in den Reservoir-Oszillatorkoordinaten  $Z = \{Z_\xi\}$  ist. Außerdem gehen wir davon aus, daß der System-Anteil der Kopplung additiv und damit symmetrisch in Hinblick auf die beiden Koordinaten der Wasserstoff-Atome ist, also  $K(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = \sum_{j=1,2} K(\mathbf{q}_j)$  gilt.<sup>5</sup>

## 6.2 Herleitung der Neutronenstreurate

Die Streurate  $r_{s'\mathbf{k}'}(t)$  ist definiert als die Zahl der Neutronen, die pro Zeiteinheit in den Zustand mit dem Spin  $s'$  und dem Wellenvektor  $\mathbf{k}'$  gestreut werden. Sie wird gemäß der folgenden Gleichung berechnet

$$r_{s'\mathbf{k}'}(t) = -\frac{\partial N_{s'\mathbf{k}'}(t)}{\partial t} / N_{s'\mathbf{k}'}(t) , \quad (6.11)$$

wobei  $N_{s'\mathbf{k}'}(t)$  der Erwartungswert der Neutronenzahl zum Zeitpunkt  $t$  ist

$$N_{s'\mathbf{k}'}(t) = \text{tr} \left\{ \hat{W}(t) a_{s'\mathbf{k}'}^+ a_{s'\mathbf{k}'} \right\} . \quad (6.12)$$

Die vollständige Dynamik wird dabei durch den zeitabhängigen statistischen Operator  $\hat{W}(t)$  des Gesamtsystems bestimmt, dessen Zeitentwicklung durch die Liouville–von–Neumann–Gleichung mit dem Hamiltonian von Gl. (6.1) beschrieben wird.

Wie sich auf einfache Weise zeigen läßt, gilt für die zeitliche Änderung der Neutronenzahl (siehe Gl. (6.7))

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_{s'\mathbf{k}'}(t)}{\partial t} &= \frac{i}{\hbar} \text{tr} \left\{ \hat{W}(t) (H, a_{s'\mathbf{k}'}^+ a_{s'\mathbf{k}'})_- \right\} = \frac{i}{\hbar} \text{tr} \left\{ \hat{W}(t) (H_{S-\text{neu}}, a_{s'\mathbf{k}'}^+ a_{s'\mathbf{k}'})_- \right\} \\ &= -\frac{i}{\hbar} \sum_{\bar{s}, \mathbf{q}} \text{tr} \left\{ \hat{W}(t) (\hat{V}_{\mathbf{k}', \mathbf{q}} a_{s'\mathbf{k}'}^+ a_{\bar{s}\mathbf{q}} - \hat{V}_{\mathbf{q}, \mathbf{k}'} a_{\bar{s}\mathbf{q}}^+ a_{s'\mathbf{k}'}) \right\} \\ &= \frac{2}{\hbar} \text{Im} \sum_{\bar{s}, \mathbf{q}} \text{tr} \left\{ \hat{W}(t) V_{\mathbf{k}', \mathbf{q}} a_{s'\mathbf{k}'}^+ a_{\bar{s}\mathbf{q}} \right\} . \end{aligned} \quad (6.13)$$

In diesem Ausdruck läuft die Spur  $\text{tr}$  über das Gesamtsystem.

In den folgenden Umformungen werden wir aber den Reservoir-Anteil der Spurbildung von Beginn an abspalten. Dies ist im Sinne der in der ganzen Arbeit verfolgten Vorgehensweise, nach Unterteilung des Gesamtsystems in ein kleines relevantes Teilsystem und ein sehr viel größeres Reservoir durch Spurbildung über die

<sup>5</sup> Aufgrund der Eigenschaften unseres Modellsystems des  $[cp(PPh_3)IrH_3]^+$ -Komplexes bestimmen wir die Kopplungsanteile zu  $K(\mathbf{q}_j) \equiv K(q_j) \propto \cos\left(\frac{2q_j}{d_{HH}}\right)$  (siehe Gl. (5.4)).

Reservoir-Zustände auf einen Operator im Zustandsraum des relevanten Systems zu schließen. Im Anschluß an die Ausführung der Spur über die Reservoir-Zustände wird analog zur Herleitung des linearen Absorptionskoeffizienten in Abschn. 4.6.2 außerdem der dann folgende Spur-Ausdruck wiederum in Summationen über Teilsysteme aufgespalten. Diese Teilsysteme sind hier das betrachtete Wasserstoff-Paar des  $[cp(PPh_3)IrH_3]^+$ -Komplexes und der Neutronenstrahl. Wir formulieren daher mittels der Spurbildung über einen vollständigen Satz von Zuständen der Umgebung den reduzierten statistischen Operator  $\hat{R}(t) = tr_R\{\hat{W}(t)\}$ . Für den Erwartungswert der Neutronenzahl  $N_{s'\mathbf{k}'}(t)$  schreiben damit anstelle von Gl. (6.12)

$$N_{s'\mathbf{k}'}(t) = tr_{neu+S}\left\{\hat{R}(t)a_{s'\mathbf{k}'}^+a_{s'\mathbf{k}'}\right\}. \quad (6.14)$$

Die Spur läuft hierbei über die Zustandsräume des Neutronenstrahles und des relevanten Systems  $S$ . Der Anfangswert  $\hat{R}(t_0)$  des reduzierten statistischen Operators  $\hat{R}(t)$  ist gegeben durch

$$\hat{R}(t_0) = \hat{\rho}_{eq} |s\mathbf{k}\rangle\langle s\mathbf{k}|, \quad (6.15)$$

wobei  $\hat{\rho}_{eq}$  der statistische Operator des thermischen Gleichgewichts des relevanten Systems, d. h. des Wasserstoff-Paares, ist (siehe Gl. (6.8)). Außerdem steht  $|s\mathbf{k}\rangle\langle s\mathbf{k}|$  für den statistischen Operator des reinen Zustandes der einfallenden Neutronen. Für die Zustände des Neutronenstrahles gilt  $|s\mathbf{k}\rangle = a_{s\mathbf{k}}^+|0\rangle$  mit dem Vakuum-Zustand  $|0\rangle$  eines Neutrons. Der reduzierte statistische Operator  $\hat{R}(t)$  zum Zeitpunkt  $t$  folgt dann aus  $\hat{R}(t_0)$  mit Hilfe des Zeitentwicklungssuperoperators  $\mathcal{U}(t)$ , der für die dissipative Systemdynamik verantwortlich ist

$$\hat{R}(t) = \mathcal{U}(t - t_0)\hat{R}(t_0). \quad (6.16)$$

In Übereinstimmung mit Gl. (6.13) gilt für die zeitliche Änderung der Neutronenzahl

$$\frac{\partial}{\partial t}N_{s'\mathbf{k}'}(t) = \frac{2}{\hbar}\text{Im} \sum_{\bar{s},\mathbf{q}} tr_{neu+S}\left\{\hat{R}(t)\hat{V}_{\mathbf{k}',\mathbf{q}}a_{s'\mathbf{k}'}^+a_{\bar{s}\mathbf{q}}\right\}. \quad (6.17)$$

Wir werfen nun einen genaueren Blick auf den Zeitentwicklungssuperoperator  $\mathcal{U}(t)$  und führen die Zeitentwicklungssuperoperatoren  $\mathcal{U}_{neu}$  und  $\mathcal{U}_{eff}$  ein. Dabei ist der Zeitentwicklungssuperoperator  $\mathcal{U}_{neu}$  mit Hilfe des Liouville-Superoperators  $\mathcal{L}_{neu}$  definiert und bedeutet einfach die Wirkung von  $U_{neu}(t) = \exp(-iH_{neu}t/\hbar)$  von links und von  $U_{neu}^+(t) = \exp(-iH_{neu}t/\hbar)$  von rechts auf den betreffenden Operator. Für den Zeitentwicklungssuperoperator  $\mathcal{U}_{eff}$  gilt wiederum, daß durch ihn die dissipativen Effekte vermittelt werden, die auf das relevante System einwirken. Er wird unter Verwendung des effektiven Liouville-Superoperators  $\mathcal{L}_{eff}$  gemäß  $\mathcal{U}_{eff} = \exp(-i\mathcal{L}_{eff}t)$  formuliert, wobei  $\mathcal{L}_{eff}$  als dissipativer Superoperator die Standard-Quanten-Master-Gleichung für den reduzierten statistischen Operator  $\hat{\rho}(t)$  des relevanten Systems generiert. Indem wir auf den Liouville-Superoperator  $\mathcal{L}_{S-neu}$  bzgl. des Kopplungs-Hamiltonians Gl. (6.7) zurückgreifen, erhalten wir für den vollständigen

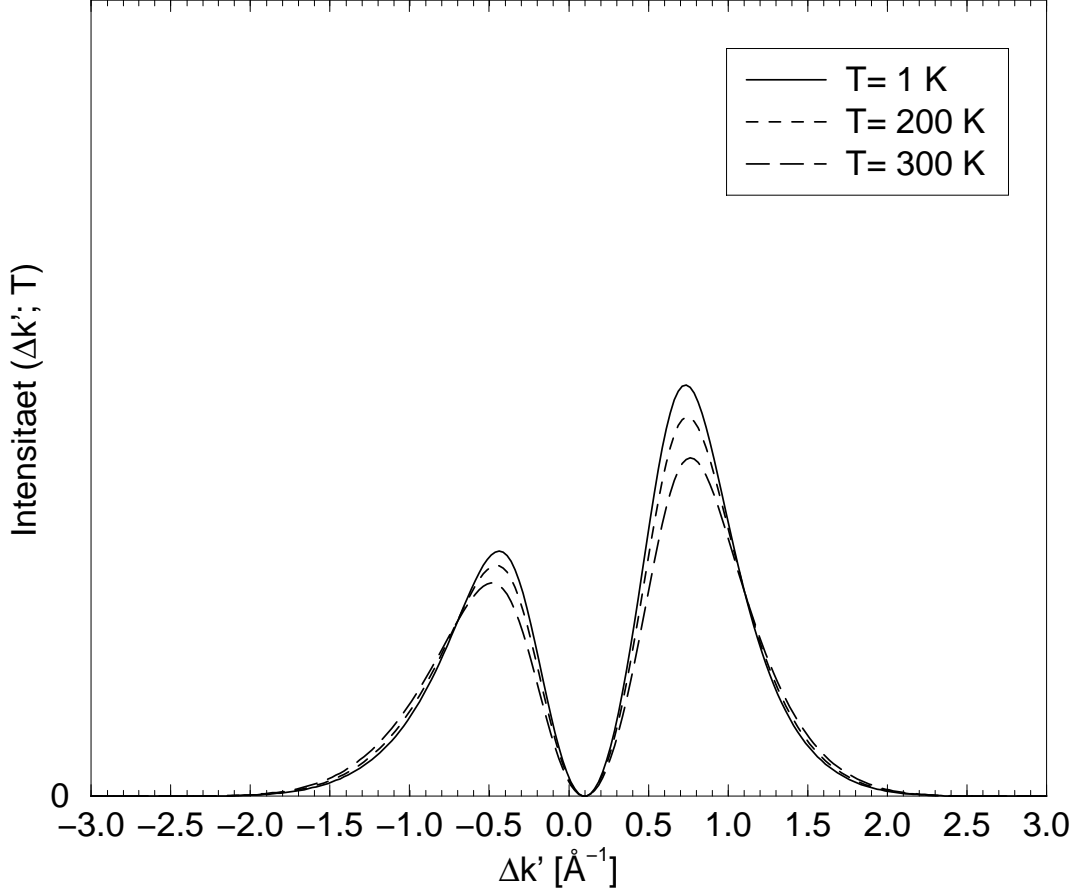


Abbildung 6.2: INS-Spektren für das Zwei-Teilchen-Modells des  $[cp(PPh_3)IrH_3]^{+-}$ -Komplexes für die Temperaturen  $T = 1K$ ,  $T = 200K$  und  $T = 300K$ . Die Wellenzahl des einfallenden Neutronenstrahles ist  $k = 0.1\text{\AA}^{-1}$ . Die Dissipationsstärke wird dabei über  $J_0$  und  $\omega_c$  aus Gl. (6.31) festgelegt. Die Referenzwerte betragen  $J_0 = 0.04$  und  $\omega_c = 10^{16}s^{-1}$ .

Zeitentwicklungssuperoperator  $\mathcal{U}$  die folgende Gleichung

$$\begin{aligned} \mathcal{U}(t - t_0) &= \mathcal{U}_{neu}(t - t_0)\mathcal{U}_{eff}(t - t_0) \\ &- i \int_{t_0}^t d\bar{t} \mathcal{U}_{neu}(t - \bar{t})\mathcal{U}_{eff}(t - \bar{t})\mathcal{L}_{S-neu}\mathcal{U}(\bar{t} - t_0) . \end{aligned} \quad (6.18)$$

Mit Hilfe dieser Relation läßt sich Gl. (6.16) folgendermaßen schreiben

$$\hat{R}(t) = \hat{R}(t_0) - i \int_{t_0}^t d\bar{t} \mathcal{U}_{neu}(t - \bar{t})\mathcal{U}_{eff}(t - \bar{t})\mathcal{L}_{S-neu}\mathcal{U}(\bar{t} - t_0)\hat{R}(t_0) . \quad (6.19)$$

Für den reduzierten statistischen Operator  $\hat{R}(t)$  erhalten wir, wenn wir ihn in erster Ordnung bzgl. der Kopplung zwischen relevantem System  $S$  und Neutronen

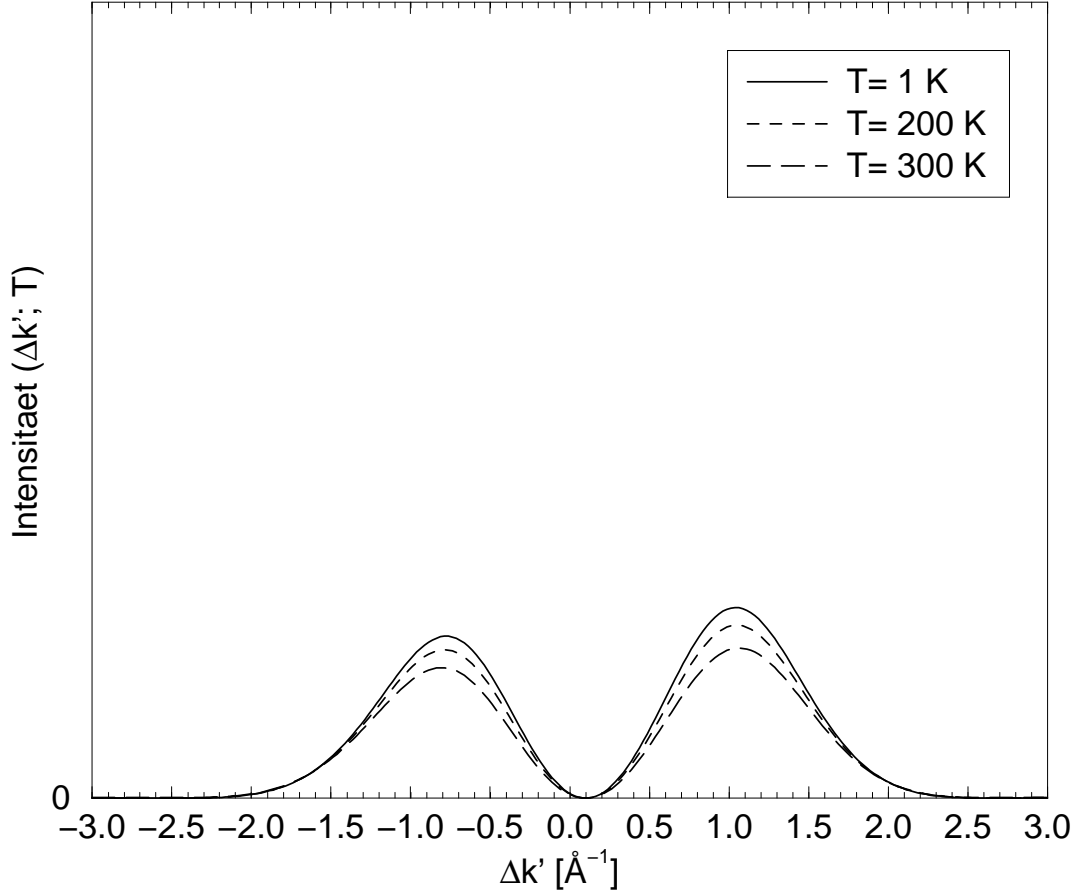


Abbildung 6.3: INS-Spektren für das Zwei-Teilchen-Modells des  $[cp(PPh_3)IrH_3]^+-$  Komplexes für die Temperaturen  $T = 1K$ ,  $T = 200K$  und  $T = 300K$ . Die Wellenzahl des einfallenden Neutronenstrahles ist  $k = 0.1\text{\AA}^{-1}$ . Die Dissipationsstärke ist dabei als das Vierfache der entsprechenden Größe von Abb. 6.2 festgelegt. Die Referenzwerte betrugen dort  $J_0 = 0.04$  und  $\omega_c = 10^{16}s^{-1}$ .

nähern, d. h. in Gl. (6.19)  $\mathcal{U}(\bar{t} - t_0)$  durch das Produkt von  $\mathcal{U}_{neu}$  und  $\mathcal{U}_{eff}$  ersetzen, folgenden Ausdruck

$$\hat{R}(t) = \hat{R}(t_0) - i \int_{t_0}^t d\bar{t} \mathcal{U}_{neu}(t - \bar{t}) \mathcal{U}_{eff}(t - \bar{t}) \mathcal{L}_{S-neu} \hat{\rho}_{eq} |s'\mathbf{k}'\rangle \langle s'\mathbf{k}'|, \quad (6.20)$$

wobei wir außerdem den Anfangswert Gl. (6.15) von  $\hat{R}(t_0)$  eingesetzt haben. Von dieser Relation für  $\hat{R}(t)$  wird jetzt in Gl. (6.17) Gebrauch gemacht, was bedeutet, daß insgesamt ein Ausdruck in zweiter Ordnung bzgl. des Kopplungs-Hamiltonians

$H_{S-neu}$  für die Zeitableitung der Neutronenzahl  $N_{s'\mathbf{k}'}(t)$  folgt

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} N_{s'\mathbf{k}'}(t) = & -\frac{2}{\hbar} \text{Re} \sum_{\bar{s}, \mathbf{q}} \int_{t_0}^t d\bar{t} \, tr_{neu+S} \left\{ \hat{V}_{\mathbf{k}', \mathbf{q}} a_{s'\mathbf{k}'}^+ a_{\bar{s}\mathbf{q}} \right. \\ & \left. \times \mathcal{U}_{neu}(t - \bar{t}) \mathcal{U}_{eff}(t - \bar{t}) \mathcal{L}_{S-neu} \hat{\rho}_{eq} |s\mathbf{k}\rangle \langle s\mathbf{k}| \right\}. \end{aligned} \quad (6.21)$$

Die Spur in dieser Gleichung über die Zustände des aus dem Wasserstoff-Paar und dem Neutronenstrahl zusammengesetzten Systems spalten wir dann in die Spurbildungen bzgl. dieser beiden Unterräume auf. Damit erhalten wir, daß zur zeitlichen Änderung der Neutronenzahl zwei Anteile beitragen. Für einen dieser beiden Beiträge gilt, daß für ihn der Zustand der ein- und ausfallenden Neutronen übereinstimmt. Es handelt sich daher um einen Beitrag zur rein elastischen Neutronenstreuung. Er trägt also zum eigentlichen INS-Spektrum nicht bei und wird deshalb im weiteren nicht berücksichtigt. Zur Streureate  $r_{s'\mathbf{k}'}(t)$  von Gl. (6.11) trägt also nur derjenige Anteil bei, der einen tatsächlichen Streuprozess aus dem einfallenden Neutronenstrahl heraus bewirkt. Indem wir in Gl. (6.21) die Substitution  $\tau = t - \bar{t}$  durchführen und außerdem bei den Grenzen des Zeitintegrals im Limes von  $t_0$  zu  $-\infty$  übergehen, erhalten wir für die Streureate gemäß Gl. (6.11)

$$r_{s'\mathbf{k}'} \equiv r_{s\mathbf{k} \rightarrow s'\mathbf{k}'} = \frac{2}{\hbar^2} \text{Re} \int_0^\infty d\tau \, e^{-i(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}'})\tau} \, tr_S \left\{ \hat{V}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \mathcal{U}_{eff}(\tau) (\hat{V}_{\mathbf{k}', \mathbf{k}} \hat{\rho}_{eq}) \right\}. \quad (6.22)$$

Für die Neutronenstreureate haben wir also einen Ausdruck abgeleitet, der einer halbseitigen Fourier-Transformation einer Spur entspricht. Diese Spur läßt sich wiederum als zeitlich propagierter Dichtematrix-Beitrag darstellen. Auf die vorzunehmenden Umformungen gehen wir im folgenden ein. Das Frequenz-Argument in der Fourier-transformierten Größe ist gleich der Energiedifferenz zwischen einfallenden, d. h.  $\omega_{\mathbf{k}} = \hbar \mathbf{k}^2 / 2m_n$ , und gestreuten Neutronen, d. h.  $\omega_{\mathbf{k}'} = \hbar (\mathbf{k}')^2 / 2m_n$ .

Die Spur in Gl. (6.22) schreiben wir mit Hilfe der Raum-Anteile  $\Phi_{\alpha, S}$  der Energieeigenzustände des betrachteten Wasserstoff-Paares

$$\begin{aligned} & tr_S \left\{ \hat{V}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \mathcal{U}_{eff}(\tau) (\hat{V}_{\mathbf{k}', \mathbf{k}} \hat{\rho}_{eq}) \right\} \\ &= \sum_{\alpha, S} \sum_{\substack{\beta, \bar{S} \\ (\alpha, S) \neq (\beta, \bar{S})}} \langle \Phi(\alpha, S) | \hat{V}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} | \Phi(\beta, \bar{S}) \rangle \sigma(\beta \bar{S}, \alpha S; \tau). \end{aligned} \quad (6.23)$$

Für die Zwei-Teilchen-Matrixelemente, die in dieser Doppelsumme auftreten, gilt dabei im einzelnen (siehe Gl. (6.6))

$$\begin{aligned} & \langle \Phi(\alpha, S) | \hat{V}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} | \Phi(\beta, \bar{S}) \rangle \\ &= \int dq_1 dq_2 \Phi_{\alpha S}^*(q_1, q_2) \frac{2\pi \hbar^2}{\mu} \sum_j A e^{-i(k-k')q_j} \Phi_{\beta, \bar{S}}(q_1, q_2). \end{aligned} \quad (6.24)$$

Überdies haben wir in Gl. (6.23) die folgende Dichtematrix eingeführt

$$\begin{aligned} \sigma(\beta \bar{S}, \alpha S; \tau) &\equiv \langle \Phi(\beta, \bar{S}) | \hat{\sigma}(\tau) | \Phi(\alpha, S) \rangle \\ &= \langle \Phi(\beta, \bar{S}) | \mathcal{U}_{eff}(\tau) (\hat{V}_{\mathbf{k}', \mathbf{k}} \hat{\rho}_{eq}) | \Phi(\alpha, S) \rangle. \end{aligned} \quad (6.25)$$

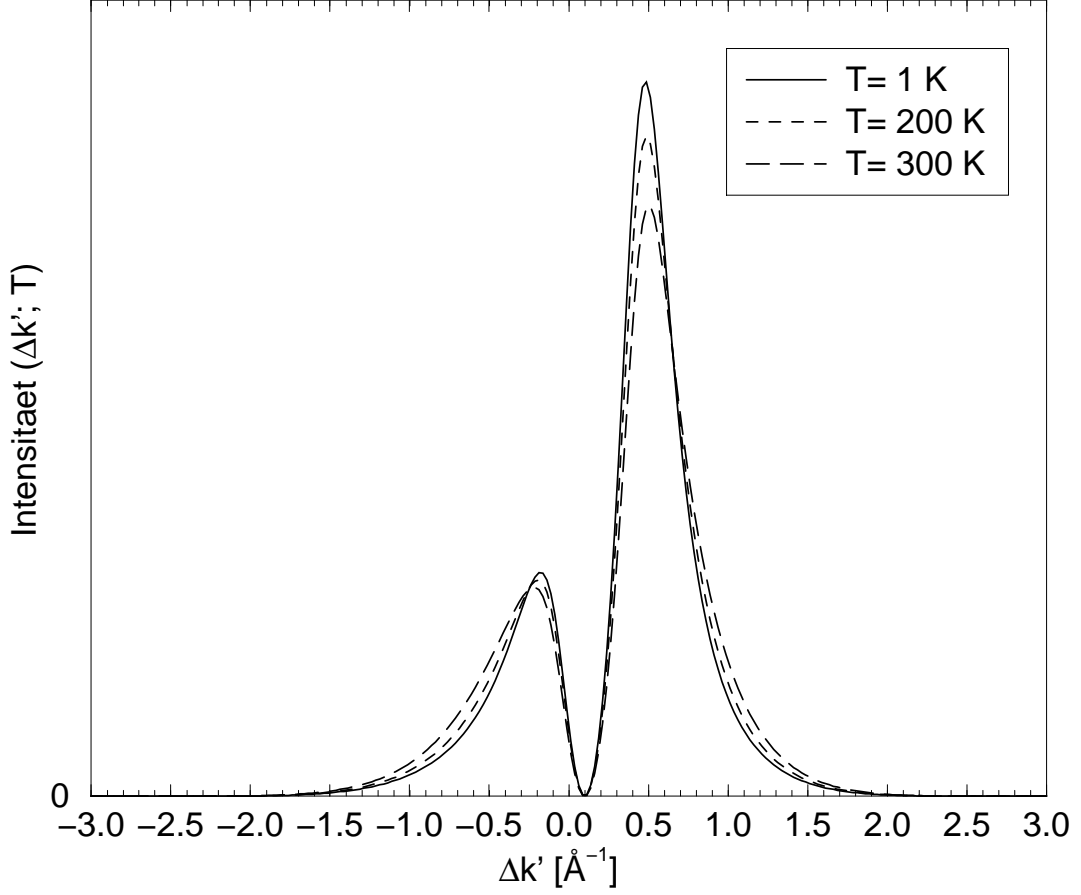


Abbildung 6.4: INS-Spektren für das Zwei-Teilchen-Modells des  $[cp(PPh_3)IrH_3]^+-$  Komplexes für die Temperaturen  $T = 1K$ ,  $T = 200K$  und  $T = 300K$ . Die Wellenzahl des einfallenden Neutronenstrahles ist  $k = 0.1\text{\AA}^{-1}$ . Die Dissipationsstärke ist dabei als ein Viertel der entsprechenden Größe von Abb. 6.2 festgelegt. Die Referenzwerte betrugen dort  $J_0 = 0.04$  und  $\omega_c = 10^{16}s^{-1}$ .

Die Anfangswerte dieser Dichtematrixelemente lauten offensichtlich

$$\begin{aligned}\sigma(\beta\bar{S}, \alpha S; \tau = 0) &= \langle \Phi(\beta, \bar{S}) | \hat{V}_{\mathbf{k}', \mathbf{k}} \hat{\rho}_{eq} | \Phi(\alpha, S) \rangle \\ &= \langle \Phi(\beta, \bar{S}) | \hat{V}_{\mathbf{k}', \mathbf{k}} | \Phi(\alpha, S) \rangle f(E_{\alpha, S})\end{aligned}\quad (6.26)$$

mit der thermischen Verteilungsfunktion  $f(E_{\alpha, S})$  des relevanten Systems von Gl. (6.9).

Wie wir anhand von Gl. (6.23) sehen, sind nur die Nicht-Diagonalelemente der eingeführten Dichtematrix  $\sigma(\beta\bar{S}, \alpha S; \tau)$  bei der Berechnung der Streurrate von Interesse. Bei der Aufstellung der Bewegungsgleichung für die Nicht-Diagonalelemente  $\sigma(\beta\bar{S}, \alpha S; \tau)$  in Gl. (6.25) greifen wir auf die Markov'sche Form der Standard-Quanten-Master-Gleichung aus Abschn. 2.3 zurück und schreiben für ihre Nicht-

Diagonalelemente

$$\frac{\partial}{\partial t} \sigma(\beta\bar{S}, \alpha S) = -i\tilde{\omega}(\beta\bar{S}, \alpha S) \sigma(\beta\bar{S}, \alpha S) . \quad (6.27)$$

Bei der Herleitung dieser Bewegungsgleichung wird außerdem die Säkularnäherung ausgeführt, d. h. bei der formalen Integration der Bewegungsgleichung der Dichtematrix  $\sigma(\beta\bar{S}, \alpha S; \tau)$  werden alle Anteile, die einen schnell oszillierenden Integralkern besitzen, vernachlässigt. Dies trifft auf alle Terme mit Beiträgen  $\sigma(\delta S', \gamma S''; \tau)$  zu, die nicht proportional zu  $\exp(i\omega(\beta\bar{S}, \alpha S)t)$  sind [3, 6].<sup>6</sup> Die komplexen Übergangsfrequenzen  $\tilde{\omega}(\beta\bar{S}, \alpha S)$  setzen sich aus den folgenden Anteilen zusammen

$$\tilde{\omega}(\beta\bar{S}, \alpha S) = \omega(\beta\bar{S}, \alpha S) - i(\gamma_{\beta, \bar{S}} + \gamma_{\alpha, S}) , \quad (6.28)$$

mit  $\omega(\beta\bar{S}, \alpha S) = (E_{\beta, \bar{S}} - E_{\alpha, S})/\hbar$ , wobei die Eigenenergien  $E_{\alpha, S}$  diejenigen des Zwei-Teilchen-Hamiltonians Gl. (5.2) aus Kapitel 5 sind. Für die Dephasing-Raten<sup>7</sup>  $\gamma_{\alpha, S}$  gilt die Relation

$$\gamma_{\alpha, S} = \sum_{(\tilde{\alpha}\tilde{S}) \neq (\alpha S)} |K(\alpha S, \tilde{\alpha}\tilde{S})|^2 \Gamma(\tilde{\alpha}\tilde{S}, \alpha S) , \quad (6.29)$$

in die der Anteil des relevanten Systems  $K(q_1, q_2)$  des Kopplungs-Hamiltonians  $H_{S-R}$  (siehe Gl. (6.10)) und die Größe

$$\Gamma(\tilde{\alpha}\tilde{S}, \alpha S) = 2\pi \left( 1 + n(\omega(\tilde{\alpha}\tilde{S}, \alpha S)) \right) J(\omega(\tilde{\alpha}\tilde{S}, \alpha S)) \quad (6.30)$$

eingehen.<sup>8</sup> Dabei sind  $n(\omega)$  die Bose-Einstein-Verteilung und  $J(\omega)$  die Spektraldichte<sup>9</sup> des von uns entwickelten Modells des Zwei-Teilchen-Wasserstoff-Austausches im gelösten Übergangsmetall-Hydrid-Komplex  $[cp(PPh_3)IrH_3]^+$ . Die Spektraldichte wird in *Ohm'scher Form* angesetzt [73]

$$J(\omega) = J_0 \omega e^{-\frac{\omega}{\omega_c}} , \quad \omega > 0 , \quad (6.31)$$

wobei  $\omega_c$  die Bedeutung einer cut-off-Frequenz hat.  $J_0$  ist ein geeignet festgelegter Parameter. Als Referenzwerte wählen wir  $J_0 = 0.04$  und  $\omega_c = 10^{16} s^{-1}$ .

Indem wir Gl. (6.27) unter Berücksichtigung der Anfangsbedingung Gl. (6.26) lösen und die Lösung in Gl. (6.23) einsetzen, erhalten wir

$$\begin{aligned} & tr_S \{ \hat{V}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \mathcal{U}_{eff}(\tau) (\hat{V}_{\mathbf{k}', \mathbf{k}} \hat{\rho}_{eq}) \} \\ &= \sum_{\alpha, S} \sum_{\beta, \bar{S}} | \langle \Phi(\alpha, S) | \hat{V}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} | \Phi(\beta, \bar{S}) \rangle |^2 f(E_{\alpha, S}) \exp(-i\tilde{\omega}(\beta\bar{S}, \alpha S)\tau) . \end{aligned} \quad (6.32)$$

( $\alpha, S \neq \beta, \bar{S}$ )

<sup>6</sup> Siehe Definition von  $\omega(\beta\bar{S}, \alpha S)$  im Anschluß an Gl. (6.28).

<sup>7</sup> Siehe in diesem Zusammenhang Abschn. 4.4.

<sup>8</sup> Vergleiche Gl. (4.31).

<sup>9</sup> Siehe auch Abschn. 1.2.

Verwenden wir Gl. (6.32) wiederum in Gl. (6.22), folgt schließlich folgender Ausdruck für die Neutronenstreurate

$$r_{s'\mathbf{k}'} = \frac{2}{\hbar^2} \sum_{\alpha,S} \sum_{\beta,\bar{S}} \quad | \langle \Phi(\alpha, S) | \hat{V}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} | \Phi(\beta, \bar{S}) \rangle |^2 \\ \times \frac{f(E_{\alpha,S}) (\gamma_{\alpha,S} + \gamma_{\beta,\bar{S}})}{(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}'} + \omega(\beta\bar{S}, \alpha S))^2 + (\gamma(\alpha S) + \gamma(\beta\bar{S}))^2} . \quad (6.33)$$

### 6.3 INS-Spektren des $[cp(PPh_3)IrH_3]^+$ -Komplexes im Zwei-Teilchen-Modell

In Übereinstimmung mit der Standardliteratur zur Neutronenstreuung tragen wir in den Abbildungen des INS-Spektrums die Intensität des detektierten Neutronenstrahles gegen die Differenz der Wellenzahlen der einfallenden und gestreuten Neutronen ab [126]

$$\Delta k' = k - k' . \quad (6.34)$$

In den Abbn. 6.2 bis 6.5 ist die Auswertung von Gl. (6.33) für das in Kapitel 5 eingeführte Zwei-Teilchen-Modell des gelösten Übergangsmetall-Hydrid-Komplexes  $[cp(PPh_3)IrH_3]^+$  bei unterschiedlicher Festlegung der die Ankopplung an die Umgebung beschreibenden Parameter dargestellt. Dort ist vorausgesetzt worden, daß die Wellenzahl des einfallenden Neutronenstrahles  $k = 0.1\text{\AA}^{-1}$  beträgt. Die Temperaturabhängigkeit des Spektrums zu den gewählten (Referenz-)Parametern der Ankopplung an die dissipative Umgebung findet sich in Abb. 6.2. Die Spektrenänderung bei Erhöhung der Temperatur vom Ein-Kelvin-Bereich bis zum Bereich von Zimmertemperaturen ist erwartungsgemäß relativ gering.<sup>10</sup> Wird die Stärke der Ankopplung an die Umgebung ( $J_0$  in Gl. (6.31)) auf das Vierfache des Ausgangswertes erhöht,<sup>11</sup> so unterscheiden sich Stokes- und Anti-Stokes-Beitrag im Spektrum nur unwesentlich, und die Temperaturabhängigkeit erscheint ebenfalls als schwach (vgl. Abb. 6.3). Es nochmals darauf hingewiesen, daß alle Streuspektren über der Wellenzahldifferenz  $\Delta k' = k - k'$  zwischen einlaufenden und auslaufenden Neutronen aufgetragen werden (siehe Gl. 6.34). Man beachte aber, daß keine Vervierfachung der Breite der resultierenden Stokes- und Anti-Stokes-Linie folgt, da das Streuspektrum nach Gl. (6.33) ja aus einer großen Überlagerung von Einzellinien besteht. Wird die Kopplungsstärke an die Umgebung jedoch auf ein Viertel des in Abb. 6.2 benutzten Referenzwertes reduziert, dann ändert sich das Streuspektrum wie in Abb. 6.4 dargestellt deutlich.

Die gesamte Abhängigkeit von  $J_0$  von Gl. (6.31) ist nochmals für den Ein-Kelvin-Bereich in Abb. 6.5 demonstriert. Wegen des ausgeprägten Zusammenhanges von Streulinienform und Dissipationsstärke, ist eine leichte Anpassung von solchen wie

<sup>10</sup> Die kritischen thermischen Energien für das betrachtete Spektrum liegen deutlich unter dem Ein-Kelvin-Bereich.

<sup>11</sup> D. h. alle Einzel-Linien-Verbreiterungen  $\gamma_{\alpha,S}$  werden vervierfacht.



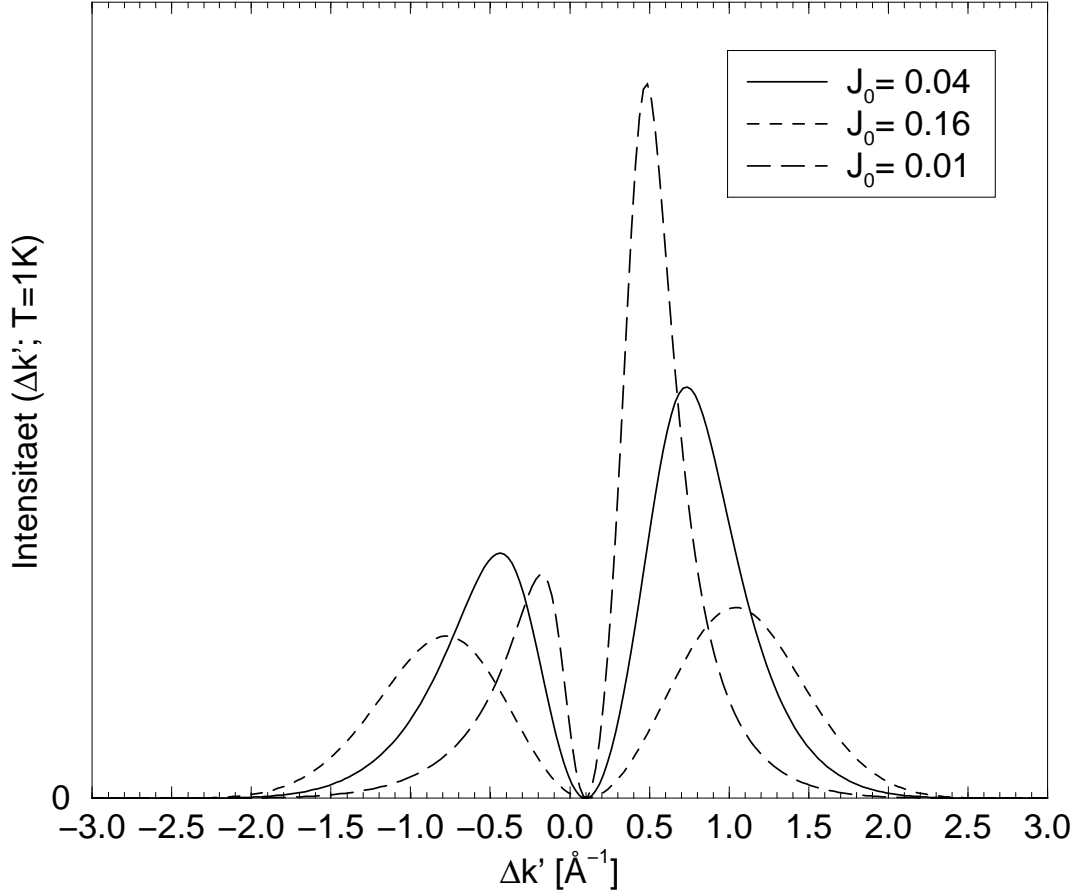


Abbildung 6.5: INS-Spektren für das Zwei-Teilchen-Modells des  $[cp(PPh_3)IrH_3]^+$ -Komplexes für die Temperatur  $T = 1K$  für verschiedene Dissipationsstärken.  $J_0$  ist gleich 0.04, 0.16 bzw. 0.01 und  $\omega_c = 10^{16}s^{-1}$ . Die Wellenzahl des einfallenden Neutronenstrahles ist  $k = 0.1\text{\AA}^{-1}$ .

hier berechneten Kurven an gemessene Daten möglich. Im Rahmen der Arbeit muß allerdings die Ausführung einer solchen Anpassungsprozedur unterbleiben. Der Einfluß der  $\omega$ -Abhängigkeit der gewählten Spektraldichte Gl. (6.31) über die cut-off-Frequenz  $\omega_c$  beeinflußt dagegen die Streulinienform schwächer.

Insgesamt hatten die Ausführungen dieses Abschnittes die Aufgabe, zu verdeutlichen, daß in dem gewählten Zugang der für die inelastische Neutronenstreuung wichtige Einfluß des Lösungsmittels (der thermischen Umgebung) gut beschrieben werden kann. Die Linienform-Berechnung sollte hier nur exemplarisch für den Fall der Ohm'schen Form der Spektraldichte demonstriert werden. An dieser Stelle komplizierter strukturierte Spektraldichten auswählen zu können und an die experimentellen Ergebnisse anzupassen, macht gerade die Stärke der gewählten Beschreibung aus.



## Teil V

# Zusammenfassung und Ausblick



In der vorliegenden Arbeit sind Untersuchungen vorgestellt worden, die sich mit *drei* verschiedenen Aspekten der Dynamik offener Quantensysteme beschäftigten. Zwei Themenkreise hatten dabei mehr grundsätzliche Probleme der Theorie dissipativer Molekularsysteme zum Gegenstand. Dementsprechend mußten die Betrachtungen dazu auf einem allgemeineren Niveau verbleiben. In dem dritten Themenkreis jedoch, der sich mit Zwei-Teilchen-Effekten in der dissipativen Dynamik befaßte, konnten die Untersuchungen bis hin zu Berechnung von Meßgrößen geführt werden.

Im ersten Teil der Arbeit gelang eine Verallgemeinerung der vielbenutzten Standardform der *Quanten-Master-Gleichung* hin zur *Nichtlinearen Quanten-Master-Gleichung*. Mit der Anwendung der dazugehörigen zeitabhängigen Projektionsoperator-Technik konnte ein Formalismus reaktiviert werden, der in der Literatur bisher eine nur sehr eingeschränkte Verbreitung fand. Seine potentielle Fähigkeit zur nichtstörungstheoretischen Erfassung der System-Umgebungs-Wechselwirkung wurde aufgezeigt. Für den Fall der Ankopplung an ein Reservoir harmonischer Oszillatoren konnte die Ableitung der *Nichtlinearen Quanten-Master-Gleichung* vorgestellt werden. Ihre einzelnen Terme erfuhren eine detaillierte Diskussion.

Der zweite Teil der Arbeit widmete sich Untersuchungen zur *Monte-Carlo-Wellenfunktions-Methode* mit dem Ergebnis, eine konsistente Verallgemeinerung auf ein Reservoir mit endlicher Temperatur angegeben zu haben. Den Ausgangspunkt dazu bildete ein mikroskopisches Modell zur System-Reservoir-Kopplung, welches im Rahmen der Bewegungsgleichung für den reduzierten statistischen Operator in die sogenannte *Lindblad-Form der Dissipation* überführt wurde. Die Entwicklung einer temperaturabhängigen *Monte-Carlo-Wellenfunktions-Methode* ergab sich dann unmittelbar. Dieser direkte Zusammenhang war auch Grund dafür, keine numerischen Rechnungen zur *Monte-Carlo-Wellenfunktions-Methode* anzubieten, sondern sich auf die Ableitung der *Lindblad-Form der Dissipation* zu konzentrieren.

Nach der Betrachtung von Ein-Teilchen-Transferprozessen beschäftigte sich der dritte Teil der Arbeit mit der korrelierten Bewegung von zwei Quantenteilchen in einer dissipativen Umgebung mit der Hinwendung zum Zwei-Wasserstoff-System (Dihydrid-System) an Übergangsmetall-Verbindungen. Zwar hat die Behandlung von dissipativer Zwei-Teilchen-Dynamik eine gewisse Aufmerksamkeit in der Literatur erfahren, aber das gesamte Gebiet ist nicht annähernd so intensiv bearbeitet wie jenes der Ein-Teilchen-Prozesse. Es erschien daher sinnvoll, zunächst Modellrechnungen zur dissipationfreien Zwei-Teilchen-Dynamik in einem einfachen Potentialmodell durchzuführen. Der Einfluß, den die Teilchen-Teilchen-Korrelationen auf das Durchtunneln eines Potentialwalles besitzt, konnte durch verschiedene numerische Rechnungen aufgezeigt werden.

Wie sich diese Effekte in Neutronenstreuexperimenten an dem Zwei-Teilchen-System der Übergangsmetall-Hydrid-Komplexe äußern, wurde basierend auf Simulationsrechnungen aufgezeigt. Kernstück dieser Betrachtungen bildete eine neuartige Formel für die Neutronenstreuung, die auf der dissipativen Dynamik des betrachteten Zwei-Teilchen-Systems aufbaut. Eine entsprechende Fourier-Transformation der so berechneten zeitabhängigen Größe bieten den unmittelbaren Zugang zur Neutronenstreurate. Der Umstand, daß mehrere unterschiedliche Fragestellungen

zur Ein- und Zwei-Teilchen-Dynamik in offenen Molekularsystemen in dieser Arbeit behandelt wurden, hatte zur Folge, daß eine Reihe von Problemen, die eine ausführlichere Betrachtung verdient hätten, in der vorliegenden Arbeit nicht untersucht werden konnten.

Zum Abschluß soll noch auf einige Aspekte der untersuchten Systeme und Prozesse verwiesen werden, die es in der Tat Wert sind, noch weiter bearbeitet zu werden.

So ist davon auszugehen, daß mit den vorliegenden Untersuchungen zur Verwendung der zeitabhängigen Projektionsoperator-Technik und der Aufstellung der *Nichtlinearen Quanten-Master-Gleichung* die Möglichkeiten dieser Methode noch längst nicht ausgeschöpft sind. Neuere Arbeiten deuten etwa an, daß mit ihr eine Erweiterung der *Time-Dependent-Self-Consistent-Field*-Methode auf dissipative Systeme geleistet werden kann. Ebenso können Anfangskorrelationen effektiver berücksichtigt werden.

Die Monte-Carlo-Wellenfunktions-Methode erfreute sich in den neunziger Jahre auch in der Theoretischen Chemischen Physik und Theoretischen Chemie einer großen Popularität. Der Eindruck der letzten Jahre ist jedoch, daß die Bereitschaft, diese Methode zur Propagation von statistischen Operatoren einzusetzen, deutlich nachgelassen hat. Von wesentlich größerem Interesse sollte daher die vorgestellte Ableitung der *Lindblad-Form der Dissipation* sein. Sie wird nach wie vor viel genutzt, wobei in der Regel heuristische Argumente zu ihrer Spezifizierung ausreichen müssen. Hier insbesondere reines *Dephasing* genauer zu beschreiben, erscheint als verdienstvolle zukünftige Aufgabe.

Hinsichtlich des dritten Teiles dieser Arbeit mußte die große Zahl von NMR-Experimenten unerwähnt bleiben. Sich der Interpretation dieser Daten zu widmen, hätte in außerordentlichem Maße den Umfang der vorliegenden Arbeit gesprengt. Eine Bearbeitung von NMR-spektroskopischen Daten zum Wasserstoff-Austausch in Übergangsmetall-Hydrid-Komplexen ist daher eine logische und direkte Fortsetzung der hier vorgestellten Rechnungen. Aber auch die Modellrechnungen zur korrelierten Zwei-Teilchen-Dynamik sollten noch fortgeführt werden, um vielleicht in einer systematischen Vorgehensweise die Wirkung verschiedener Systemparameter und der Dissipation zu charakterisieren.

Am Ende dieser vorausschauenden Betrachtungen soll noch ausdrücklich unterstrichen werden, daß trotz der zahlreichen insbesondere in den letzten zehn Jahren erreichten Fortschritten in der Theorie offener Molekularsysteme dieses Gebiet nach wie vor sehr lebendig und aktiv bearbeitet wird. Seine spezifischen Impulse wird es in den nächsten Jahren vor allem über die Beschäftigung mit komplexen biologischen Systemen und künstlichen molekularen Nanostrukturen wie *Nanotubes* und *Molecular Wires* erhalten.

## Teil VI

# Anhang und Literaturverzeichnis





# Anhang A

## Bestimmung des $S$ –Operators

Die Größe  $S(t, t_0)$  in Gl. (3.24) ist über den Kopplungsterm in Gl. (3.21) definiert und schreibt sich wie üblich<sup>1</sup>

$$\begin{aligned} S(t, t_0) &= T \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau \sum_u \langle K_u \rangle_s(\tau) U_R^\dagger(\tau, t_0) \Phi_u U_R(\tau, t_0) \right) \\ &\equiv T \exp \left( \sum_\xi \gamma_\xi(t, t_0) c_\xi^\dagger - h.c. \right). \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

Es ist einfach den Zeitordnungsoperator, der in Gl. (A.1) vorkommt, zu entfernen. Dafür spalten wir  $S(t, t_0)$  in zwei Faktoren  $S^{(+)}(t, t_0)$  und  $S^{(-)}(t, t_0)$  auf und setzen

$$S^{(+)}(t, t_0) = \prod_\xi \exp \left( \gamma_\xi(t, t_0) c_\xi^\dagger \right). \quad (\text{A.2})$$

Um  $S^{(-)}(t, t_0)$  zu bestimmen, bilden wir die Zeitableitung von  $S(t, t_0)$  und erhalten

$$\frac{\partial}{\partial t} S(t, t_0) = \frac{\partial S^{(+)}(t, t_0)}{\partial t} S^{(-)}(t, t_0) + S^{(+)}(t, t_0) \frac{\partial S^{(-)}(t, t_0)}{\partial t}. \quad (\text{A.3})$$

Also folgt für  $S^{(-)}(t, t_0)$

$$\frac{\partial}{\partial t} S^{(-)}(t, t_0) = - \left( S^{(+)}(t, t_0) \right)^{-1} \left( \sum_\xi \frac{\partial \gamma_\xi^*(t, t_0)}{\partial t} c_\xi \right) S^{(+)}(t, t_0) S^{(-)}(t, t_0). \quad (\text{A.4})$$

Wir definieren den neuen Operator

$$c_\xi(\gamma_\xi) = \left( S^{(+)}(t, t_0) \right)^{-1} c_\xi S^{(+)}(t, t_0), \quad (\text{A.5})$$

und schreiben

$$\frac{\partial}{\partial t} S^{(-)}(t, t_0) = - \sum_\xi \frac{\partial \gamma_\xi^*(t, t_0)}{\partial t} c_\xi(\gamma_\xi) S^{(-)}(t, t_0). \quad (\text{A.6})$$

---

<sup>1</sup> Wegen  $\gamma_\xi$  siehe Gl. (3.27).

$c_\xi(\gamma_\xi)$  besitzt die folgende wichtige Eigenschaft

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \gamma_\xi} c_\xi(\gamma_\xi) &= -c_\xi^\dagger c_\xi(\gamma_\xi) + c_\xi(\gamma_\xi) c_\xi^\dagger \\ &= \left( S^{(+)}(t, t_0) \right)^{-1} \left[ c_\xi, c_\xi^\dagger \right]_- S^{(+)}(t, t_0) = 1 . \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Durch Integration dieses Ausdrucks von 0 bis  $\gamma_\xi$  bekommen wir

$$c_\xi(\gamma_\xi) = c_\xi + \gamma_\xi . \quad (\text{A.8})$$

Daraus resultiert für die Lösung von Gl. (A.6)

$$S^{(-)}(t, t_0) = \prod_\xi \exp \left( -\lambda_\xi(t, t_0) \right) \prod_\xi \exp \left( -\gamma_\xi^*(t, t_0) c_\xi \right) , \quad (\text{A.9})$$

wobei wir die folgende Abkürzung eingeführt haben

$$\begin{aligned} \lambda_\xi(t, t_0) &= \int_{t_0}^t d\tau_1 \int_{t_0}^{\tau_1} d\tau_2 e^{-i\omega_\xi(\tau_1 - \tau_2)} \\ &\sum_u \left( k_\xi(u) \langle K_u \rangle_S(\tau_1) \right) \sum_v \left( k_\xi(v) \langle K_v \rangle_S(\tau_2) \right) . \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

Man kann überprüfen, daß der Term auf der rechten Seite von Gl. (A.9) tatsächlich die Lösung von Gl. (A.6) darstellt, indem man die Zeitableitung von Gl. (A.9) bildet. Insgesamt lautet der Ausdruck für  $S(t, t_0)$  also

$$S(t, t_0) = \prod_\xi \exp \left( -\lambda_\xi(t, t_0) \right) \exp \left( \gamma_\xi(t, t_0) c_\xi^\dagger \right) \exp \left( -\gamma_\xi^*(t, t_0) c_\xi \right) . \quad (\text{A.11})$$

Die Größen  $\lambda_\xi(t, t_0)$  und  $\gamma_\xi(t, t_0)$  sind miteinander verknüpft gemäß

$$\lambda_\xi(t, t_0) = \frac{1}{2} |\gamma_\xi(t, t_0)|^2 + i \operatorname{Im} \{ \lambda_\xi(t, t_0) \} . \quad (\text{A.12})$$

Daher können wir für  $S(t, t_0)$  auch schreiben

$$S(t, t_0) = \prod_\xi \exp \left( -i \operatorname{Im} \{ \lambda_\xi(t, t_0) \} \right) \exp \left( \gamma_\xi(t, t_0) c_\xi^\dagger - h.c. \right) . \quad (\text{A.13})$$

## Anhang B

# Konvolutionsfreie Bewegungsgleichung für den reduzierten statistischen Operator

In der Lindblad-Form der Dissipation treten ausschließlich Terme in der Bewegungsgleichung für den reduzierten statistischen Operator auf, die zeitlich lokal sind, d. h. sie bewirken keine Retardierungseffekte, wie sie in der Nicht-Markov'schen Form der Standard-Quanten-Master-Gleichung (2.34) vorkommen. Wir wissen aus Kapitel 2, daß es nötig ist, diese Bewegungsgleichung der Markov-Approximation zu unterwerfen, um zu einer zeitlich lokalen Bewegungsgleichung zu gelangen. Die Nicht-Markov'sche Form der Standard-Quanten-Master-Gleichung ist dabei aus der Nakajima-Zwanzig-Gleichung (2.19), die eine exakte Bewegungsgleichung für den reduzierten statistischen Operator des relevanten Systems darstellt, durch Ausführung der zweiten Born'schen Näherung hervorgegangen.

Es existiert allerdings ein alternativer Zugang, der zu einer Gleichung führt, die ebenso wie die Nakajima-Zwanzig-Gleichung eine exakte Bewegungsgleichung für den reduzierten statistischen Operator darstellt, aber im Unterschied zu ihr ausschließlich zeitlich lokale Terme im dissipativen Anteil aufweist. Es handelt sich bei diesem Zugang um eine konvolutionsfreie Form der Bewegungsgleichung [129, 130]. Im folgenden werden wir kurz beschreiben, welche grundsätzlichen Typen dissipativer Superoperatoren in solch einer konvolutionsfreien Form möglich sind.

Um die konvolutionsfreie Bewegungsgleichung für den reduzierten statistischen Operator zu erhalten, greifen wir auf die Liouville-von-Neumann-Gleichung (2.2) für den statistischen Operator  $\hat{W}^{(I)}(t)$  des Gesamtsystems zurück [129, 130]. Der statistische Operator wird dabei wie gehabt im Wechselwirkungsbild in Hinblick auf die Kopplung zwischen System und Reservoir dargestellt und leitet sich vom Gesamtoperator zum früheren Zeitpunkt  $\bar{t}$  gemäß  $\mathcal{U}^{(I)}(t, \bar{t})\hat{W}^{(I)}(\bar{t})$  ab. Die Größe  $\mathcal{U}^{(I)}(t, \bar{t})$  steht dabei für den Zeitentwicklungs-Superoperator im Wechselwirkungsbild. Um die gewünschte Gleichung für den reduzierten statistischen Operator zu erhalten, folgen wir zunächst der Herleitung der Nakajima-Zwanzig-Gleichung in Kapitel 2. Wir können also mit Hilfe der uns bereits bekannten Projektionsoperator  $\mathcal{P}$  und

$\mathcal{Q}$  (siehe Gln. (2.13) und (2.14)) und des Zeitentwicklungs-Superoperators für den statistischen Operator zu einem früheren Zeitpunkt  $\bar{t}$  schreiben

$$\hat{W}^{(I)}(\bar{t}) = \mathcal{U}^{(I)+}(t, \bar{t}) \left( \mathcal{P} \hat{W}^{(I)}(t) + \mathcal{Q} \hat{W}^{(I)}(t) \right). \quad (\text{B.1})$$

Indem wir auf diese Gleichung zurückgreifen und außerdem den folgenden Superoperator

$$\mathcal{A}(t, t_0) = \int_{t_0}^t d\tau \mathcal{U}_{\mathcal{Q}}^{(I)}(t, \tau) \mathcal{Q} \mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(\tau) \mathcal{P} \mathcal{U}^{(I)+}(t, \tau) \quad (\text{B.2})$$

verwenden, wobei  $\mathcal{U}_{\mathcal{Q}}^{(I)}$  von  $\mathcal{U}^{(I)}$  mittels Ersetzen des Liouville-Superoperators  $\mathcal{L}_{S-R}^{(I)}$  durch  $\mathcal{Q} \mathcal{L}_{S-R}^{(I)}$  hergeleitet worden ist, formulieren wir die Gleichung für  $\mathcal{Q} \hat{W}^{(I)}(t)$  auf folgende Weise

$$\left\{ 1 + i\mathcal{A}(t, t_0) \right\} \mathcal{Q} \hat{W}^{(I)}(t) = -i\mathcal{A}(t, t_0) \mathcal{P} \hat{W}^{(I)}(t). \quad (\text{B.3})$$

Diese Gleichung wird nach  $\mathcal{Q} \hat{W}^{(I)}(t)$  aufgelöst, und die Lösung wird in die Gleichung für  $\mathcal{P} \hat{W}^{(I)}(t)$  eingesetzt. Dieser letztere Ausdruck wird wiederum in eine Bewegungsgleichung für den reduzierten statistischen Operator im Wechselwirkungsbild umgeformt. Wenn wir darüberhinaus noch zur Schrödinger-Darstellung zurückkehren, erhalten wir die konvolutionsfreie Bewegungsgleichung für den reduzierten statistischen Operator

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) = -\frac{i}{\hbar} [H_S, \hat{\rho}(t)]_- - \mathcal{D}(t) \hat{\rho}(t), \quad (\text{B.4})$$

wobei wir den dissipativen Superoperator

$$\mathcal{D}(t) = U_S(t - t_0) \text{tr}_R \left\{ \mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(t) (1 + i\mathcal{A}(t, t_0))^{-1} \mathcal{A}(t, t_0) \hat{r}_{eq} \right\} U_S^+(t, t_0). \quad (\text{B.5})$$

eingeführt haben.<sup>1</sup>

Obwohl die Form des Superoperators  $\mathcal{D}(t)$  im einzelnen bekannt ist, ist seine genaue Wirkung nicht handhabbar, zumindest soweit Näherungen nicht in Betracht kommen. Daher ist es an dieser Stelle angebracht, einige allgemeingültige Aussagen zu treffen. Deshalb schreiben wir für die Wirkung von  $\mathcal{D}(t)$

$$-\mathcal{D}(t) \hat{\rho}(t) = A(t) \hat{\rho}(t) + \hat{\rho}(t) B(t) + \sum_j C_j(t) \hat{\rho}(t) D_j(t). \quad (\text{B.6})$$

Dieses ist die allgemeinste Form, in der  $\mathcal{D}(t)$  auf  $\hat{\rho}$  wirkt, wobei  $A(t)$ ,  $B(t)$ ,  $C_j(t)$  und  $D_j(t)$  gewöhnliche Operatoren sind, die im weiteren näher bestimmt werden sollen. Aus der Eigenschaft  $\mathcal{D} \hat{\rho} = (\mathcal{D} \hat{\rho})^+$  resultiert

$$-\mathcal{D}(t) \hat{\rho}(t) = A(t) \hat{\rho}(t) + \hat{\rho}(t) A^+(t) + \sum_j C_j(t) \hat{\rho}(t) C_j^+(t), \quad (\text{B.7})$$

---

<sup>1</sup> Bzgl. der Definition von  $U_S(t, t_0)$  siehe Gl. (2.9).

vorausgesetzt die Terme in Gl. (B.6) sind linear unabhängig. Als nächstes machen wir Gebrauch von der Erhaltung der Gesamtwahrscheinlichkeit, d. h. es gilt  $\text{tr}\{\mathcal{D}\hat{\rho}\} = 0$ . Da wir wissen, daß ein Operatoren-System bei Spurbildung zyklisch invariant sein muß und daß  $\text{tr}\{\mathcal{D}\hat{\rho}\} = 0$  in jeder Basis, in der die Spur gebildet wird, gilt, erhalten wir

$$A(t) + A^+(t) = - \sum_j C_j^+(t) C_j(t) . \quad (\text{B.8})$$

Wir können daraus für den Operator  $A(t)$  schließen

$$A(t) = -\frac{1}{2} \sum_j C_j^+(t) C_j(t) + i\hat{h}(t) \quad (\text{B.9})$$

mit  $\hat{h}$  als hermiteschen Operator. Insgesamt gelangen wir zur Lindblad-Form aus Gl. (4.1), aber mit dem Unterschied, daß der Ausdruck hier explizit zeitabhängige Operatoren aufweist

$$\begin{aligned} -\mathcal{D}(t)\hat{\rho}(t) = & -\frac{1}{2} \sum_j \left( C_j^+(t) C_j(t), \hat{\rho}(t) \right)_+ - i \left( \hat{h}(t), \hat{\rho}(t) \right)_- \\ & + \sum_j C_j(t) \hat{\rho}(t) C_j^+(t) . \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

Falls die  $C_j$ -Operatoren zeitunabhängig sind, ist allgemein bekannt, daß dieser Typ der Dissipation auch die positive Semi-Definitheit der Dichtematrix gewährleistet, d. h.  $\langle \alpha | \hat{\rho}(t) | \alpha \rangle \geq 0$ . Es existiert allerdings eine Alternative zur Lösung in Gl. (B.10). Dies wird offenbar, wenn wir Paare von Operatoren-Termen  $C_i(t)\hat{\rho}(t)D_i(t)$  und  $C_j(t)\hat{\rho}(t)D_j(t)$  solcher Art anordnen, daß wir einen hermiteschen Ausdruck gemäß  $C_j(t)\hat{\rho}(t)D_j(t) + D_j^+(t)\hat{\rho}(t)C_j^+(t)$  erhalten. Wir haben also  $D_i(t) = C_j^+(t)$  und  $C_i(t) = D_j^+(t)$  gesetzt. Anstelle von Gl. (B.8) führt  $\text{tr}\{\mathcal{D}\hat{\rho}\} = 0$  nun zu

$$A(t) + A^+(t) = - \sum_j \left( D_j(t) C_j(t) + C_j^+(t) D_j^+(t) \right) \quad (\text{B.11})$$

mit der Lösung

$$A(t) = - \sum_j D_j(t) C_j(t) . \quad (\text{B.12})$$

Der dissipative Anteil der Bewegungsgleichung für den reduzierten statistischen Operator lautet

$$\begin{aligned} -\mathcal{D}(t)\hat{\rho}(t) = & -\frac{1}{2} \sum_j \left( D_j(t) C_j(t) \hat{\rho}(t) + \hat{\rho}(t) C_j^+(t) D_j^+(t) \right. \\ & \left. + D_j(t) C_j(t) + C_j^+(t) D_j^+(t) \right)_- . \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

Dieses ist aber gerade der Typ des dissipativen Superoperators, wie wir ihm in der Standard-Quanten-Master-Gleichung in Kapitel 2 begegnet sind.<sup>2</sup>

---

<sup>2</sup> Allerdings in zeitunabhängiger Form.



## Anhang C

# Nichtlineare System–Reservoir–Kopplung

Der spezielle Typ der System–Reservoir–Kopplung, wie er in Gln. (1.5) und (1.7) eingeführt worden ist, rührt von einer Potenzentwicklung bzgl. der Reservoir–Koordinaten  $Z_\xi$  her. Im folgenden werden wir auch den quadratischen Anteil dieser Entwicklung berücksichtigen und setzen

$$\Phi_u = \sum_{\xi} \hbar l_{\xi}(u) Z_{\xi}^2 . \quad (\text{C.1})$$

Dabei handelt es sich zwar nicht um den allgemeinsten Typ, um aber nicht zu komplizierte Formeln zu erhalten, vernachlässigen wir jegliche nicht–diagonalen Beiträge in Hinblick auf den Moden–Index.

Bevor wir die entsprechende Form der Korrelationsfunktion Gl. (2.30) bestimmen, schreiben wir

$$\langle \Phi_u \rangle_R \equiv \text{tr}_R \{ \hat{R}_{eq} \Phi_u \} = \sum_{\xi} \hbar l_{\xi}(u) (1 + 2n(\omega_{\xi})) . \quad (\text{C.2})$$

Im Unterschied zu Gl. (1.7), bei der  $\Phi_u$  linear von den Reservoir–Koordinaten abhängt, verschwinden hier die Erwartungswerte von  $\Phi_u$  nicht. In der Standard–Quanten–Master–Gleichung führt diese Eigenschaft zum Auftreten des Mean–Field–Terms  $\langle \mathcal{L}_{S-R}^{(I)}(t) \rangle_R(t)$ .<sup>1</sup> Dabei sei nochmals an die Definition der Korrelationsfunktion in Gl. (2.30) erinnert. Nach einer etwas längeren Umformung erhalten wir für die Korrelationsfunktion den folgenden Ausdruck

$$C_{uv}(t) = C_{uv}^{(1)}(t) + C_{uv}^{(2)} . \quad (\text{C.3})$$

Der zeitabhängige Anteil lautet hierbei

$$C_{uv}^{(1)}(t) = 2\hbar^2 \int d\omega e^{-i\omega t} (1 + n(\omega/2))^2 \left( \mathcal{J}_{uv}(\omega) + \mathcal{J}_{uv}(-\omega) \right) \quad (\text{C.4})$$

---

<sup>1</sup> Siehe Betrachtung in Abschnitt 3.2.1.

mit einer von Gl. (1.13) abweichenden Spektraldichte

$$\mathcal{J}_{uv}(\omega) = \sum_{\xi} l_{\xi}(u) l_{\xi}(v) \delta(\omega - 2\omega_{\xi}) . \quad (\text{C.5})$$

In Hinblick auf das Argument  $2\omega_{\xi}$  führt der hier betrachtete Typ der System–Reservoir–Kopplung zu Relaxationsprozessen, bei denen Übergänge innerhalb des Spektrums des aktiven Systems von der Emission oder Absorption von zwei Reservoir–Quanten begleitet werden. Trotzdem kann dieser Teil der Korrelationsfunktion Gl. (C.3) behandelt werden wie diejenige Korrelationsfunktion, die in Gl. (2.32) definiert worden ist.

Für den zweiten, den zeitunabhängigen, Anteil der Korrelationsfunktion von Gl. (C.3) bekommen wir

$$C_{uv}^{(2)} = 4\hbar^2 \int_0^{\infty} d\omega \, n(\omega/2) (1 + n(\omega/2))^2 \mathcal{J}_{uv}(\omega) . \quad (\text{C.6})$$

Wenn wir zur Fourier–transformierten Korrelationsfunktion  $C_{uv}(\omega)$  übergehen, würde der zweite Teil  $C_{uv}^{(2)}$  für einen Term proportional zu  $\delta(\omega)$  verantwortlich sein. Die Abhängigkeit von dieser Einzel–Frequenz bedeutet, daß sie daher nicht den entsprechenden Approximationen, die im Abschn. 4.2 angewandt worden sind, unterworfen werden kann. Stattdessen erkennen wir anhand der Tatsache, daß jegliche Zeitabhängigkeit bzgl.  $C_{uv}^{(2)}$  fehlt, daß  $C_{uv}^{(2)}$  im Rahmen der Nicht–Markov’schen Version der Standard–Quanten–Master–Gleichung behandelt werden müßte. Insbesondere können die Betrachtungen von Abschn. 4.5, die zum Lindblad–Typ der Dissipation führten, nicht zur Anwendung gelangen.



# Literaturverzeichnis

- [1] R. R. Cavanagh S. A. Buntin, L. J. Richter and D. S. King. Optically driven surface reactions: Evidence for the role of hot electrons. *Phys. Rev. Lett.*, 61:1321, 1988.
- [2] D. S. King S. A. Buntin, L. J. Richter and R. R. Cavanagh. State-resolved evidence for hot carrier driven surface reactions: Laser-induced desorption of no from pt(111). *J. Chem. Phys.*, 91:6429, 1989.
- [3] Oliver Kühn. *Zur Theorie der dissipativen Quantendynamik in molekularen Systemen*. PhD thesis, Mathematisch–Naturwissenschaftlichen Fakultät I, Humboldt–Universität zu Berlin, 1995.
- [4] W. Nolting. *Grundkurs: Theoretische Physik*, volume 7. Verlag Zimmermann–Neufang, Ulmen, 2nd edition, 1992.
- [5] V. May and O. Kühn. *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*. Wiley–VCH, Berlin, 2000.
- [6] K. Blum. *Density Matrix Theory and Applications*. Plenum Press, New York, 1981.
- [7] J. N. Onuchic J. J. Hopfield and D. N. Beratan. Electronic shift register memory based on molecular electron–transfer reactions. *J. Phys. Chem.*, 93:6350, 1989.
- [8] K. V. Mikkelsen and M. A. Ratner. Electron tunneling in solid–state electron–transfer reactions. *Chem. Rev.*, 87:113, 1987.
- [9] G. Palmer, editor. *Long-range Electron Transfer in Biology*. Springer, Berlin, 1991.
- [10] N. Mataga J. R. Bolton and G. McLendon, editors. *Electron Transfer in Inorganic, Organic, and Biological Systems*, volume 228 of *Advances in Chemistry*, Washington, DC, 1991. American Chemical Society.
- [11] U. Weiss. *Quantum Dissipative Systems*, volume 2 of *Series in Modern Condensed Matter Physics*. World Scientific, Singapore, 1993.

- [12] W. Siebrand Z. Smerdashina and F. Zerbetto. Comparixion of synchronous and asynchronous hydrogen transfer mechanisms in free-base porphyrins. *Chem. Phys.*, 136:285, 1989.
- [13] R. Kreis A. Stöckli, B. H. Meier and R. Meyer. Hydrogen bond dynamics in isotopically substituted benzoic acid dimers. *J. Chem. Phys.*, 93:1502, 1990.
- [14] R. Meyer and R. R. Ernst. Hydrogen transfer in double minimum potential: Kinetic properties derived from quantum dynamics. *J. Chem. Phys.*, 86:784, 1987.
- [15] R. Meyer and R. R. Ernst. Transitions induced in a double minimum system by interaction with a quantum mechanical heat bath. *J. Chem. Phys.*, 93:5518, 1990.
- [16] D. Borgis and J. T. Hynes. Dynamical theory of proton tunneling transfer rates in solution: general formulation. *Chem. Phys.*, 170:315, 1993.
- [17] E. J. Rashba and M. D. Sturge, editors. *Excitons*. North Holland, Amsterdam, 1982.
- [18] V. M. Agranovich and M. D. Galanin. *Electronic Excitation Energy Transfer in Condensed Matter*. Modern Problems in Condensed Matter Sciences. North Holland, Amsterdam, 1983.
- [19] V. M. Kenkre and P. Reineker. *Exciton Dynamics in Molecular Crystals and Aggregates*. Springer-Verlag, Berlin, 1982.
- [20] F. C. Spano and S. Mukamel. Superradiance in molecular aggregates. *J. Chem. Phys.*, 91:683, 1989.
- [21] F. C. Spano and S. Mukamel. Nonlinear susceptibilities of molecular aggregates: Enhancement of  $\chi^{(3)}$  by size. *Phys. Rev. A*, 91:683, 1989.
- [22] T. Kobayashi, editor. *J-Aggregates*. World Scientific, Singapore, 1996.
- [23] L. D. Landau and E. M. Lifschitz. *Statistische Physik*, volume V of *Lehrbuch der Theoretischen Physik*. Akademie-Verlag, Berlin, 1979/1987.
- [24] E. Fick and G. Sauermann. *The Quantum Statistics of Dynamic Processes*, volume 86 of *Springer Series in Solid-State Sciences*. Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [25] R. Islampour S. H. Lin, R. Alden and H. Ma. *Density Matrix Method and Femtosecond Processes*. World Scientific Lecture and Course Notes in Chemistry. World Scientific, Singapore, 1991.
- [26] N. G. van Kampen. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*. North-Holland Personal Library, Amsterdam, 1992.

- [27] S. Nakajima. On quantum theory of transport phenomena. *Progr. Theor. Phys.*, 20:948, 1958.
- [28] R. Zwanzig. Ensemble method in the theory of irreversibility. *J. Chem. Phys.*, 33:1338, 1960.
- [29] R. Zwanzig. Memory effects in irreversible thermodynamics. *Phys. Rev.*, 124:983, 1961.
- [30] R. A. Friesner J. M. Jean and G. R. Fleming. Application of a multilevel redfield theory to electron transfer in condensed phases. *J. Chem. Phys.*, 96:5827, 1992.
- [31] M. Toda R. Kubo and N. Hashitsume. *Statistical Physics II: Nonequilibrium Statistical Mechanics*, volume 31 of *Springer Series in Solid State Sciences*. Springer, Berlin, 1995.
- [32] V. May and M. Schreiber. Density-matrix theory of charge transfer. *Phys. Rev. A*, 45:2868, 1992.
- [33] A. G. Redfield. On the theory of relaxation processes. *IBM J. Res. Dev.*, 1:19, 1957.
- [34] A. G. Redfield. The theory of relaxation processes. *Adv. Magn. Reson.*, 1:1, 1965.
- [35] C. R. Willis and R. H. Picard. Time-dependent projection-operator approach to master equations for coupled systems. *Phys. Rev. A*, 9:1343, 1974.
- [36] H. Haken. *Quantenfeldtheorie des Festkörpers*. Teubner-Verlag, 1973.
- [37] Y. Castin J. Dalibar and K. Molmer. Wave-function approach to dissipative processes in quantum optics. *Phys. Rev. Lett.*, 68:580, 1992.
- [38] Y. Castin K. Molmer and J. Dalibar. Monte carlo wave-function method in quantum optics. *J. Opt. Soc. Am. B*, 10:524, 1993.
- [39] B. Wolfseder and W. Domcke. Multi-mode vibronic coupling with dissipation: Application of the monte carlo wave-function propagation method. *Chem. Phys. Lett.*, 235:370, 1995.
- [40] B. Wolfseder and W. Domcke. Intramolecular electron-transfer dynamics in the inverted regime: quantum mechanical multi-mode model including dissipation. *Chem. Phys. Lett.*, 259:113, 1996.
- [41] M. B. Plenio and P. L. Knight. The quantum-jump approach to dissipative dynamics in quantum optics. *Rev. Mod. Phys.*, 70:101, 1998.

- [42] J. Dupont-Roc C. Cohen-Tannoudji and G. Grynberg. *Photons and Atoms*. Wiley, New York, 1989.
- [43] G. C. Hegerfeldt and T. S. Wilser. Ensemble or individual system, collapse or no collapse: A description of a single radiating atom. In W. Scherer H. D. Doebner and F. Schroeck, editors, *Proceedings of the II. Wigner Symposium*, page 104, Singapore, 1992. World Scientific.
- [44] T. W. Hänsch and A. L. Schawlow. Cooling of gases by laser radiation. *Opt. Commun.*, 13:68, 1975.
- [45] D. Wineland and H. Dehmelt. Proposed  $10^{14}\delta\nu < \nu$  laser fluorescence spectroscopy on  $tl^+$  mono-ion oscillator iii. *Bull. Am. Phys. Soc.*, 20:637, 1975.
- [46] W. E. Moerner and L. Kador. Optical detection and spectroscopy of single molecules in a solid. *Phys. Rev. Lett.*, 62:2535, 1989.
- [47] M. Orrit and J. Bernard. Single pentacene molecules detected by fluorescence excitation in a p-terphenyl crystal. *Phys. Rev. Lett.*, 65:2716, 1990.
- [48] M. Orrit T. Basche, W. E. Moerner and U. P. Wild, editors. *Single Molecule Optical Detection, Imaging and Spectroscopy*. Verlag Chemie, Munich, 1996.
- [49] S. Gao. Lindblad approach to quantum dynamics of open sytems. *Phys. Rev. B*, 57:4509, 1998.
- [50] N. Gisin and I. C. Percival. The quantum-state diffusion model applied to open systems. *J. Phys. A: Math. Gen.*, 25:5677, 1992.
- [51] A. S. Parkins C. W. Gardiner and P. Zoller. Wave-function quantum stochastic differential equations and quantum-jump simulation methods. *Phys. Rev. A*, 46:4363, 1992.
- [52] H. Carmichael. *An Open System Approach to Quantum Optics*. Lecture Notes in Physics, M18. Springer, Berlin, 1993.
- [53] J. Manz and L. Wöste, editors. *Femtosecond Chemistry*. Verlag Chemie, Weinheim, 1995.
- [54] M. Chergui, editor. *Femtochemistry: The Lausanne Conference. Ultrafast Chemical and Physical Processes in Molecular Systems.*, Singapore, 1996.
- [55] Special Issue of J. Phys. Chem. B, editor. *Proceedings of the Femtochemistry Conference*, Lund, Sweden, 1997.
- [56] H.-P. Breuer and F. Petruccione. Reduced system dynamics as a stochastic process in hilbert space. *Phys. Rev. Lett.*, 74:3788, 1995.

- [57] H.-P. Breuer and F. Petruccione. Stochastic dynamics of quantum jumps. *Phys. Rev. E*, 52:428, 1995.
- [58] H.-P. Breuer and F. Petruccione. Stochastic dynamics of open quantum systems: Derivation of the differential chapman–kolmogorov equation. *Phys. Rev. E*, 51:4041, 1995.
- [59] E. B. Davies. Markovian master equations. *Commun. Math. Phys.*, 39:91, 1974.
- [60] G. Lindblad. On the generators of quantum dynamical semigroups. *Commun. Math. Phys.*, 48:119, 1976.
- [61] R. Silbey A. Suárez and I. Oppenheim. Memory effects in the relaxation of open quantum systems. *J. Chem. Phys.*, 97:5101, 1992.
- [62] J. Seke. Analysis of the projection–operator method: Inconsistencies and their removal. *J. Phys. A: Math. Gen.*, 24:2121, 1991.
- [63] J. Seke. What is wrong with the projection–operator method? removal of inconsistencies and a new self–consistent method for non–markovian treatment of atom–field interactions. *Il Nuovo Cimento*, 13:1203, 1991.
- [64] B. Kappler H.-P. Breuer and F. Petruccione. Stochastic wave–function method for non-markovian quantum systems. *Phys. Rev. A*, 59:1633, 1999.
- [65] Y. Castin and K. Molmer. Monte carlo wave–functions and nonlinear master equations. *Phys. Rev. A*, 54:5275, 1996.
- [66] A. Imamoglu. Stochastic wave-function approach to non-markovian systems. *Phys. Rev. A*, 50:3650, 1994.
- [67] N. Gisin L. Diosi and W. T. Strunz. Non–markovian quantum state diffusion. *Phys. Rev. A*, 58:1699, 1998.
- [68] P. Gaspard and M. Nagaoka. Non-markovian stochastic schrödinger equation. *J. Chem. Phys.*, 111:5676, 1999.
- [69] D. E. Makarov and H. Metiu. Quantum dynamics with dissipation: A treatment of dephasing in the stochastic schrödinger equation. *J. Chem. Phys.*, 111:10126, 1999.
- [70] D. Malzahn F. Neugebauer and V. May. Calculation of molecular absorption spectra using a density matrix propagation scheme: an extension of heller’s formula. *Chem. Phys.*, 201:151, 1995.
- [71] R. Schinke. *Photodissociation Dynamics*. Cambridge Monographs on Atomic, Molecular and Chemical Physics. University Press, Cambridge, 1993.

- [72] F. Neugebauer and V. May. Photodissociation of rare gas isolated *hcl*: A density matrix approach. *Chem. Phys. Lett.*, 289:67, 1998.
- [73] A. Dorsey A. J. Leggett, S. Chakravarty and M. P. A. Fisher. Dynamics of the dissipative two-state system. *Rev. Mod. Phys.*, 57:1, 1987.
- [74] W. T. Pollard A. K. Felts and R. A. Friesner. Multilevel redfield treatment of bridge-mediated long-range electron transfer: A mechanism for anomalous distance dependence. *J. Phys. Chem.*, 99:2929, 1995.
- [75] Th. Renger and V. May. Ultrafast exciton motion in the light harvesting complex of photosystem *ii*. In *Proceedings of the conference "Light Harvesting Physics"*, volume 101 of *J. Phys. Chem. B*, page 7232, Lithuania, 1996.
- [76] J. M. Millar K. W. Zilm, D. M. Heinekey and N. G. Payne. Quantum mechanical exchange of hydrides in solution: Proton-proton exchange couplings in transition-metal polyhydrides. *J. Am. Chem. Soc.*, 112:920, 1990.
- [77] L. D. Zusman and D. N. Beratan. Two-electron transfer reactions in polar solvents. *J. Chem. Phys.*, 105:165, 1996.
- [78] J. Knoester J. R. Durrant and D. A. Wiersma. Local energetic disorder in molecular aggregates probed by the one-exciton to two-exciton transition. *Chem. Phys. Lett.*, 222:450, 1994.
- [79] Th. Renger and V. May. Multiple exciton effects in molecular aggregates: Application to a photosynthetic antenna complex. *Phys. Rev. Lett.*, 78:3406, 1997.
- [80] Ch. Scheurer and P. Saalfrank. Hydrogen transfer in vibrationally relaxing benzoic acid dimers: Time-dependent density matrix dynamics and infrared spectra. *J. Chem. Phys.*, 104:2869, 1996.
- [81] A. Sarai. Dynamics of proton migration in free base porphines. *J. Chem. Phys.*, 76:2236, 1982.
- [82] G. R. Darling and S. Holloway. The dissociation of diatomic molecules at surfaces. *Rep. Prog. Phys.*, 58:1595, 1995.
- [83] K. W. Jacobsen B. Hammer, M. Scheffler and J. K. Norskov. Multidimensional potential energy surface for  $h_2$  dissociation over *cu*(100). *Phys. Rev. Lett.*, 73:1400, 1994.
- [84] M. C. Payne J. A. White, D. M. Bird and I. Stich. Surface corrugation in the dissociative adsorption of  $h_2$  on *cu*(100). *Phys. Rev. Lett.*, 73:1404, 1994.
- [85] G. R. Darling M. Kay and S. Holloway. Comparing quantum and classical dynamics:  $h_2$  dissociation on *w*(100). *J. Chem. Phys.*, 108:4614, 1998.

- [86] S. Hammes-Schiffer. Multiconfigurational molecular dynamics with quantum transitions: Multiple proton transfer reactions. *J. Chem. Phys.*, 105:2236, 1996.
- [87] J.-Y. Fang and S. Hammes-Schiffer. Excited state dynamics with nonadiabatic transitions for model photoinduced proton-coupled electron transfer reactions. *J. Chem. Phys.*, 107:5727, 1997.
- [88] J.-Y. Fang and S. Hammes-Schiffer. Nonadiabatic dynamics for processes involving multiple avoided curve crossings: Double proton transfer and proton-coupled electron transfer reactions. *J. Chem. Phys.*, 107:8933, 1997.
- [89] R. Meyer Ch. Scheurer, R. Wiedenbruch and R. R. Ernst. Quantum mechanical exchange in a transition metal hydride complex: Nmr data for  $[cp(pph_3)irh_3]^+$  fitted by a two-dimensional model. *J. Chem. Phys.*, 106:1, 1997.
- [90] C. J. Unkefer G. R. K. Khalsa, G. J. Kubas and L. S. Van Der Sluys. Molecular hydrogen complexes of the transition metals. 7. kinetics and thermodynamics of the interconversion between dihydride and dihydrogen forms  $w(co)_3(pr_3)_2h_2$  where  $r$  = isopropyl and cyclopentyl. *J. Am. Chem. Soc.*, 112:3855, 1990.
- [91] M. Maurer H.-H. Limbach, G. Scherer and B. Chaudret. On the mechanism of coherent dihydrogen tunneling in transition metal trihydrides. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 31:1369, 1992.
- [92] A. S. Hinkle D. M. Heinekey and J. D. Close. Quantum mechanical exchange coupling in iridium trihydride complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 118:5353, 1996.
- [93] S. Szymanski. Theory of thermal effects in nuclear magnetic resonance spectra of metal hydrides undergoing quantum mechanical exchange. *J. Chem. Phys.*, 104:8216, 1996.
- [94] S. Gründermann H.-H. Limbach, S. Ulrich and G. Buntkowsky. Nmr and ins line shapes of transition metal hydrides in the presence of coherent and incoherent dihydrogen exchange. *J. Am. Chem. Soc.*, 120:7929, 1998.
- [95] A. Pampel R. Wiedenbruch, M. Schick and B. H. Meier. Experimental pressure dependence of quantum mechanical exchange in a metal trihydride. *J. Phys. Chem.*, 99:13088, 1995.
- [96] A. Lledós A. Jarid, M. Moreno and J. M. Lluch. Quantum mechanical hydrogen exchange coupling in  $[(c_5h_5)ir(l)h_3]^+$  complexes ( $l = ph_3, co$ ). a combined ab initio/tunneling dynamics study. *J. Am. Chem. Soc.*, 117:1069, 1995.
- [97] G. J. Kubas J. Eckert and A. J. Dianoux. Rotational tunneling of bound  $h_2$  in tungsten complex. *J. Chem. Phys.*, 88:466, 1988.



- [98] J. Eckert and G. J. Kubas. Barrier to rotation of the dihydrogen ligand in metal complexes. *J. Chem. Phys.*, 97:2378, 1993.
- [99] O. Eisenstein E. Clot, C. Leforestier and M. Péliissier. Dynamics on an *ab initio* surface for calculating  $j_{HH}$  nmr exchange coupling. the case of  $osh_3x(ph_3)_2$ . *J. Am. Chem. Soc.*, 117:1797, 1995.
- [100] A. M. Kusznezov and J. Ulstrup. *Electron Transfer in Chemistry and Biology*. Wiley, Chichester, 1998.
- [101] I. N. Bronstein und K. A. Semendjajew. *Taschenbuch der Mathematik*. BSB Teubner, Leipzig, 1989.
- [102] J. M. Haile. *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*. John Wiley & Sons, New York, 1992.
- [103] G. Peinel R. Haberlandt, S. Fritzsche and K. Heinzinger. *Molekularodynamik – Grundlagen und Anwendungen*. Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig/Wiesbaden, 1995.
- [104] F. Engelke. *Aufbau der Moleküle*. Teubner, Stuttgart, 1992.
- [105] K. Ohno. Some remarks on the pariser–parr–pople method. *Theor. Chim. Acta*, 2:219, 1964.
- [106] G. Klopman. A semiempirical treatment of molecular structures. ii. molecular terms and application to diatomic molecules. *J. Am. Chem. Soc.*, 86:4450, 1964.
- [107] L. D. Landau and E. M. Lifschitz. *Statistische Physik*, volume III of *Lehrbuch der Theoretischen Physik*. Akademie–Verlag, Berlin, 1979/1987.
- [108] R. Meyer. Trigonometric interpolation method for one-dimensional quantum–mechanical problems. *J. Chem. Phys.*, 52:2053, 1970.
- [109] R. Meyer. Flexible models for intramolecular motion, a versatile treatment and its application to glyoxal. *J. Mol. Spectrosc.*, 76:266, 1979.
- [110] L. Collatz. *Numerische Behandlung von Differentialgleichungen*. Springer, Berlin, 1951.
- [111] A. M. Erisman I. S. Duff and J. K. Reid. *Direct Methods for Sparse Matrices*. Monographs on Numerical Analysis. Oxford University Press, Oxford, 1992.
- [112] I. D. Johnston J. R. Hiller and D. F. Styer. *Quantum Mechanics Simulations: The Consortium for Upper–Level Physics Software*. John Wiley & Sons, New York, 1995.



- [113] S. Brandt and H. D. Dahmen. *The Picture Book of Quantum Mechanics*. Springer, New York, 1995.
- [114] B. I. Swanson G. J. Kubas, R. R. Ryan and P. J. Vergamini. Characterization of the first examples of isolable molecular hydrogen complexes,  $m(\text{co})_3(\text{pr}_3)_2(\text{h}_2)$  ( $m = \text{mo}, \text{w}; r = \text{cy}, \text{i} - \text{pr}$ ). evidence for a side-on bonded  $\text{h}_2$  ligand. *J. Am. Chem. Soc.*, 106:451, 1984.
- [115] G. J. Kubas. Molecular hydrogen complexes: Coordination of a  $\sigma$  bond to transition metals. *Acc. Chem. Res.*, 21:120, 1988.
- [116] J. A. Labinger D. H. Jones and D. P. Weitekamp. Anomalous scalar couplings in trihydrides and quantum mechanical exchange. *J. Am. Chem. Soc.*, 111:3087, 1989.
- [117] K. W. Zilm and J. M. Millar. Solid state and solution nmr of nonclassical transition-metal polyhydrides. *Adv. Magn. Opt. Reson.*, 15:163, 1990.
- [118] T. M. Gilbert and R. G. Bergman. Synthesis of trimethylphosphine-substituted (pentamethylcyclopentadienyl)iridium hydride complexes; protonation and deprotonation of  $(\text{c}_5(\text{ch}_3)_5)\text{ir}(\text{p}(\text{ch}_3)_3)\text{h}_2$ . *J. Am. Chem. Soc.*, 107:3502, 1985.
- [119] F. J. Hollander T. M. Gilbert and R. G. Bergman. (pentamethylcyclopentadienyl)iridium polyhydride complexes: Synthesis of intermediates in the mechanism of formation of  $(\text{c}_5(\text{ch}_3)_5)\text{irh}_4$  and the preparation of several iridium(v) compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, 107:3508, 1985.
- [120] N. G. Payne D. M. Heinekey and G. K. Schulte. Trihydrogen complexes of iridium. *J. Am. Chem. Soc.*, 110:2303, 1988.
- [121] J. M. Millar K. W. Zilm, D. M. Heinekey and N. G. Payne. Proton-proton exchange couplings in transition-metal polyhydrides. *J. Am. Chem. Soc.*, 111:3088, 1989.
- [122] T. F. Koetzle K. W. Zilm, J. M. Millar and N. G. Payne. Structural and spectroscopic characterization of iridium trihydride complexes: Proton-proton exchange coupling. *J. Am. Chem. Soc.*, 112:909, 1990.
- [123] G. J. Kubas J. Eckert and R. P. White. Barrier to rotation of the dihydrogen in  $\text{cr}(\text{co})_3(\text{cy}_3)_2(\eta^2 - \text{h}_2)$ , a complex with an unusually high difference in solid- and solution state stabilities. *Inorg. Chem.*, 31:1550, 1992.
- [124] G. Jones J. Eckert, C. M. Jensen and E. Clot. An extremely low barrier to rotation of dihydrogen in the complex  $\text{irclh}_2(\eta^2 - \text{h}_2)(\text{p}^i\text{pr}_3)_2$ . *J. Am. Chem. Soc.*, 115:111056, 1993.

- [125] W. Raith, editor. *Bergmann-Schaefer: Lehrbuch der Experimentalphysik*. Walter de Gruyter, Berlin, 1992.
- [126] T. Springer S. W. Lovesey, editor. *Dynamics of Solids and Liquids by Neutron Scattering*, volume 3 of *Topics in Current Physics*. Springer-Verlag, Berlin, 1977.
- [127] Schwabl. *Quantenmechanik für Fortgeschrittene*. Springer-Verlag, Berlin, 1997.
- [128] A. Egelstaff, editor. *Thermal Neutron Scattering*, chapter of J. A. Janik and A. Kowalska: The Theory of Neutron Scattering by Molecules. Academic Press, London, 1965.
- [129] F. Shibata and N. Hashitsume. Master equations for coupled systems. *Z. Physik B*, 34:197, 1979.
- [130] S. Chaturvedi and J. Shibata. Time-convolutionless projection operator formalism for elimination of fast variables. application to brownian motion. *Z. Phys. B*, 35:297, 1979.